

**UNTERSUCHUNG DER ADSORPTION VON
NICHTIONISCHEN TENSIDEN AUS WÄSSRIGEN LÖSUNGEN
AN DER GRAPHITOBERFLÄCHE**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

BEATE PASUCHA
aus Bochum

Bochum, Oktober 1988



UNTERSUCHUNG DER ZERSTÖRUNG VON
NACHSCHÜSSIGEN VERBUNDEN AUS WERKSTOFFEN
AN DER UNIVERSITÄT ZÜRICH



Digitized by the Internet Archive
in 2026

**UNTERSUCHUNG DER ADSORPTION VON
NICHTIONISCHEN TENSIDEN AUS WÄSSRIGEN LÖSUNGEN
AN DER GRAPHITOBERFLÄCHE**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
BEATE PASUCHA
aus Bochum

Bochum, Oktober 1988

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

Zusammenfassung

1	Einleitung	1
1.1	Tenside als amphiphile Substanzen	1
1.2	Adsorption von nichtionischen Tensiden an hydro- phoben Festkörperoberflächen	10
1.3	Aufgabenstellung	16
2	Meßmethoden zur Bestimmung der Adsorption aus Lösungen	17
2.1	Meßbare Größen	17
2.1.1	Die Batch Messung	21
2.2.2	Messung in einer Umlaufapparatur	22
2.2.3	Die Nullmethode	23
2.2.4	Dynamische Methoden	25
2.3	Kriterien für die Auswahl eines Meßverfahrens für Tenside	30
3.	Experimentelles	31
3.1	Die Umlaufapparatur	31
3.2	Erläuterungen zum Apparaturaufbau	34
3.3	Die Meßzelle	39
3.4	Die Austauschereinheit	42
3.5	Die Pumpe	44
3.6	Das Differentialrefraktometer	53
3.7	Der Balg	54
3.8	Gang einer Messung	56
3.9	Der Auswerteformalismus	59

3.10	Fehlerdiskussion	64
3.10.1	Meßfehler	64
3.10.2	Methodische und stoffspezifische Fehler	68
4.	Durchgeführte Messungen und Ergebnisse	72
4.1	Verwendete Substanzen	72
4.2	Kalibrierung des Differentialrefraktometers	75
4.3	Das System $C_{10}E_8/H_2O/V3G$	76
4.4	Das System $C_{10}E_4/H_2O/V3G$	79
4.5	Das System $C_8E_4/H_2O/V3G$	88
5.	Diskussion	91
5.1	Adsorption bis zur Monoschicht	95
5.2	Adsorption oberhalb der Monoschicht	101
Ausblick		108
Literaturverzeichnis		111
Anhang		116

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten von nichtionischen Tensiden aus wäßrigen Lösungen an graphitiertem Kohlenstoff untersucht. Für die Untersuchungen wurde eine Umlaufapparatur speziell für die Messung der Temperaturabhängigkeit der Adsorption aus hochverdünnten Lösungen entwickelt und erprobt. Bei dieser Meßmethode strömt die Meßlösung in einem geschlossenen Kreislauf durch die Zelle mit dem Adsorptionsmittel. Die Annäherung an die Gleichgewichtskonzentration der Lösung wird durch ein im Kreislauf befindliches Analysengerät ohne störende Probenentnahme verfolgt. Nach einer Gleichgewichtseinstellung kann mit Hilfe einer Austauschereinheit jeweils Lösung einer anderen Konzentration gegen einen Teil der Lösung in der Umlaufapparatur ausgetauscht werden und so die Konzentration variiert werden. In kumulativen Messungen können mit einer einmal mit Adsorptionsmittel gefüllten Meßzelle mehrere Punkte der Isotherme bestimmt werden. Alternativ können in einem Temperaturprogramm mehrere Isothermen nebeneinander vermessen werden. Zum Umpumpen der Lösung im geschlossenen Kreislauf wurde eine eigens dafür entwickelte Pumpe eingesetzt. Das Analysengerät war ein Differentialrefraktometer, dessen Anwendung in einem geschlossenen Kreislaufsystem bisher nicht erprobt worden ist. Der Aufbau der Umlaufapparatur und das Meßprinzip werden ausführlich erläutert.

Die untersuchten nichtionischen Tenside waren Alkylpolyglykolether $(C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_mOH)$. Der verwendete graphitierte Ruß (Vulcan3-G) ist eine Modells substanz für ein hydrophobes Adsorptionsmittel mit völlig glatter Oberfläche. Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Adsorption bei Bulk-

Konzentrationen bis oberhalb der cmc, sowie bis an die obere Mischungslücke des binären Tensid/Wasser Systems gemessen. Dabei wurde der Einfluß der Alkyl- und Ethoxykettenlänge und damit der Einfluß unterschiedlicher Hydrophilie der Tenside untersucht. Es wurden die Tenside $C_{10}E_8$, $C_{10}E_4$ und C_8E_4 ausgewählt, die sich hinsichtlich ihrer Hydrophilie stark unterscheiden. Das System $C_{10}E_8/H_2O/Vulcan3-G$ wurde bei zwei Temperaturen (303 und 323 K) untersucht, d.h. unterhalb der oberen Mischungslücke ($T_c = 358$ K). Das System $C_{10}E_4/H_2O/Vulcan3-G$ wurde bei 292, 303 und 318 K vermessen, d.h. bei Temperaturen sowohl unterhalb wie oberhalb der unteren kritischen Entmischungstemperatur T_c ($T_c = 293.7$ K, $w_c = 0.02$). Das System $C_8E_4/H_2O/Vulcan3-G$ wurde bei 293, 303, 318 und 328 K vermessen, d.h. bei zwei Temperaturen unterhalb und bei zwei Temperaturen oberhalb von T_c ($T_c = 312.85$ K, $w_c = 0.07$).

Die Isothermen unterhalb von T_c weisen einen steilen Anfangsbereich auf, um dann in einen sehr flachen Bereich zu münden (L2-Typ). Die Isothermen oberhalb von T_c zeigen nach einer steilen Anfangssteigung und einem etwas flacheren Isothermenverlauf eine sehr starke Zunahme der Adsorption bei Annäherung an die Mischungslücke (L3-Typ). Diese starke Zunahme ist auf eine Mehrschichtadsorption zurückzuführen. Bei allen vermessenen Tensiden tritt bei hohen Bulk - Konzentrationen eine inverse Temperaturabhängigkeit der Adsorption auf.

Die Ergebnisse werden im Hinblick auf die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche des Adsorptionsmittels im Verlauf der Adsorption diskutiert. Die Ergebnisse dieser Arbeit, sowie parallel durchgeführte kalorimetrische Messungen deu-

ten darauf hin, daß die Tensidmoleküle auf Graphit zunächst als Ganzes flach auf der Oberfläche adsorbiert werden. Im weiteren Verlauf werden die Moleküle in einer zweiten bzw. weiteren Schichten, auf dieser ersten Monoschicht angelagert, je nach dem Grad der Hydrophilie der Tenside. Dieses Adsorptionsmodell weicht teilweise ab von den Vorstellungen in der Literatur.

1. Einleitung

1.1 Tenside als amphiphile Substanzen

Tenside kommen in fast allen chemischen Industriezweigen zum Einsatz, so in der Waschmittelindustrie, Papier-, Kunststoff- und Farbenindustrie, als auch in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie /1, 2/. Aus diesem Grund ist das Verständnis der grundlegenden physikalischen Chemie dieser Substanzklasse von großer praktischer Bedeutung, speziell auch das Adsorptionsverhalten von Tensiden an Festkörperoberflächen.

Tenside sind länger-kettige Moleküle, die aus einem wasserabweisenden (hydrophoben) und einem wasserfreundlichen (hydrophilen) Teil bestehen, man spricht von sogenannten amphiphilen Substanzen.



Abbildung 1.1: Aufbau der Tenside aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Teil

Je nach Art der hydrophilen Gruppe unterscheidet man ionische und nichtionische Tenside. Die ionischen Tenside können weiterhin unterteilt werden in anionische, kationische und zwitterionische Tenside /3/. Die allen Tensidtypen zugrundeliegende hydrophobe Komponente ist meistens eine längere Alkyl- oder Alkylaryl-kette.

Eine charakteristische Eigenschaft von wäßrigen Tensidlösungen ist es, daß die Tensidmoleküle sich bei bestimmten Tensidkonzentrationen zu größeren Aggregaten, sogenannten Mizellen zusammenlagern. Die Konzentration, bei der diese Aggregation beginnt, wird als kritische Mizellbildungskonzentration bezeichnet (abgekürzt: cmc). Unterhalb der cmc liegen die Tenside als Einzelmoleküle vor, während oberhalb der cmc die Einzelmoleküle im dynamischen Gleichgewicht mit den Mizellen vorliegen /4/.

Die Mizellen sind trotz vielfältiger Formen (Kugelmizelle, Stäbchenmizelle) und Größen* stets so angelegt, daß eine klare Trennung zwischen hydrophilen und hydrophoben Bereichen erfolgt. In wäßrigen Lösungen weisen die hydrophoben Teile des Moleküls ins Innere der Mizelle und der hydrophile Teil nach außen, so daß auf diese Art und Weise der energetisch ungünstige Kontakt zwischen dem hydrophoben unpolaren Teil des Tensids und den polaren Wassermolekülen vermieden wird. Jedes Tensid besitzt bei gegebener Temperatur einen charakteristischen cmc - Wert, der durch die Hydrophilie des Tensids bestimmt wird. In Tabelle 1.1 sind die cmc - Werte einiger nichtionischer Tenside aufgelistet.**

*Eine Literaturübersicht über die verschiedenen Mizellenformen und Mizellbildungstheorien der Tenside findet sich bei /5/.

**Eine detaillierte Zusammenstellung von cmc - Daten findet sich bei /6/.

Tensid	$\frac{\text{cmc}}{\text{mol dm}^{-3}}$
C_8E_4	$7.2 \cdot 10^{-3}$
C_{12}E_4	$6.4 \cdot 10^{-3}$
C_8E_6	$9.8 \cdot 10^{-3}$
C_{10}E_6	$9.0 \cdot 10^{-4}$
C_{12}E_6	$8.7 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 1.1 : cmc - Werte einiger nichtionischer Tenside
in Wasser bei 298 K (aus /5, 7/)

Bei gleicher Kettenlänge der hydrophoben Gruppe sind die cmc - Werte der nichtionischen Tenside üblicherweise niedriger, als die der ionischen Tenside.

Bei den in dieser Arbeit interessierenden n-Alkyl-polyglykoethern, der allgemeinen Form $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$ (abgekürzt: C_nE_m), aus der Reihe der nichtionischen Tenside, gilt in erster Näherung: die cmc nimmt mit steigender Länge der hydrophoben Kette ab, und zwar beträgt die Abnahme bei jeder Verlängerung um zwei CH_2 -Gruppen rund eine Zehnerpotenz (vgl. dazu Tabelle 1.1).

Im Gegensatz zum starken Einfluß der hydrophoben Gruppe ist die Änderung der cmc mit der Zahl der Ethoxygruppen im Molekül (vgl. Tabelle 1.2) und mit der Temperatur (Tabelle 1.3) vergleichsweise gering. Mit zunehmender Größe der hydrophilen Kette steigt die cmc leicht an. Bei steigender Temperatur nimmt die cmc etwas ab.

Tensid	$\frac{\text{cmc}}{\text{mol dm}^{-3}}$
C ₁₀ E ₃	7.3 10 ⁻⁴
C ₁₀ E ₄	6.4 10 ⁻⁴
C ₁₀ E ₆	10.4 10 ⁻⁴
C ₁₀ E ₈	14.0 10 ⁻⁴

Tabelle 1.2: cmc - Werte einiger Alkyl-polyglykolether
in Wasser bei 288 K (aus /8, 9/)

$\frac{T}{K}$	$\frac{\text{cmc}}{\text{mol dm}^{-3}}$
279	12.4 10 ⁻³
298	7.2 10 ⁻³
333	3.3 10 ⁻³

Tabelle 1.3: Temperaturabhängigkeit der cmc - Werte am
Beispiel von C₈E₄ (aus /7, 10/)

Die verstärkte Mizellbildungstendenz mit steigender Temperatur steht im Zusammenhang mit der durch partielle Dehydratation bedingten Erleichterung des Moleküleinbaus in Mizellen /11/. Die Abnahme der cmc mit steigender Temperatur äußert sich auch in endothermen Mizellbildungsenthalpien /7, 12, 13/.

Eine weitere charakteristische Eigenschaft der Tenside ist ihre starke Adsorption an Grenzflächen (Flüssigkeit/Flüssigkeit, Flüssigkeit/Gas und Flüssigkeit/Festkörper). Auch bei diesen Vorgängen ist die treibende Kraft die partielle Aufhebung des Kontaktes zwischen der hydrophoben Kette des Tensids und dem Wasser. Die Anreicherung von Tensidmolekülen an Grenzflächen führt zu einer erheblichen Absenkung der Ober- bzw. Grenzflächenspannung, weshalb die Tenside auch grenzflächenaktive Substanzen genannt werden.

Der amphiphile Charakter der Tenside bestimmt auch die unterschiedlichen Wechselwirkungen mit hydrophilen Festkörperoberflächen einerseits und hydrophoben Festkörperoberflächen andererseits. Die Wechselwirkungen mit hydrophilen polaren Festkörperoberflächen (z.B. Metalloxide, Silikate, Hydroxide) erfolgen vor allem über die polaren hydrophilen Gruppen des Tensidmoleküls, während Wechselwirkungen mit hydrophoben Oberflächen (z.B. Graphit) vorzugsweise über die hydrophoben unpolaren Gruppen des Tensids stattfinden. Dabei sind die Wechselwirkungskräfte zwischen hydrophilen Oberflächen und den hydrophilen Gruppen des Tensids starker elektrostatischer Natur, während die Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Oberflächen und dem hydrophoben Teil des Tensids schwache van der Waals Wechselwirkungen sind /14/.

Die in dieser Arbeit verwendeten nichtionischen Tenside (C_nE_m) besitzen eine weitere charakteristische Eigenschaft. In wässrigen Lösungen von Alkyl-polyglykolethern tritt beim Erwärmen auf eine bestimmte, von der Größe der hydrophoben und der hydrophilen Gruppe abhängigen Temperatur eine Phasentrennung in eine tensidreiche und eine tensidarme mi-

zellare Lösung auf. Es liegt ein System mit einer oberen Mischungslücke und einer unteren kritischen Entmischungstemperatur T_c vor. Als Beispiel ist in Abbildung 1.2 die Entmischungskurve des Systems $C_{12}E_4/H_2O$ dargestellt.

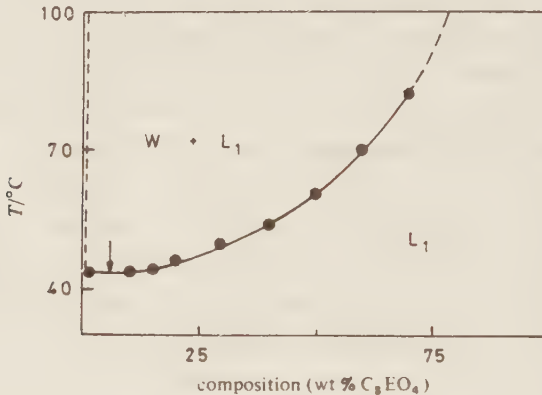


Abbildung 1.2: Obere Entmischungskurve des Systems $C_{12}E_4/H_2O$
(aus Mitchell et al. /15/)

W: tensidarme mizellare Lösung;

L₁: tensidreiche mizellare Lösung;

der Pfeil deutet die untere kritische Entmischungstemperatur T_c an

Die Entstehung der oberen Entmischungskurve kann aus dem Wechselspiel zweier Kräfte gedeutet werden /16, 17/:

1. Van der Waals Wechselwirkungen bewirken eine Anziehung der Mizellen in wäßrigen Lösungen
2. die Hydratation der Mizellen über die polaren Ethoxyketten führt zu einer Abstoßung der Mizellen

Bei tieferen Temperaturen überwiegen die Hydratations-

effekte, welche eine mizellare Lösung stabilisieren. Bei steigender Temperatur nimmt die Hydratation ab und die van der Waals Wechselwirkungen überwiegen: es kommt zur Ausscheidung einer konzentrierten mizellaren Lösung. Man geht davon aus, daß bei der unteren kritischen Entmischungstemperatur T_c sich die beiden Effekte gerade die Waage halten /16, 17/.

Die untere kritische Entmischungstemperatur T_c nimmt mit steigendem Ethoxygruppenanteil im Tensid zu (größere Hydratation), während sie mit steigender Alkylkettenlänge abnimmt (Erhöhung der van der Waals Anziehungskräfte). In Tabelle 1.4 wird diese Tendenz der T_c - Werte bestätigt.

C_nE_m		m				
n	3	4	5	6	7	8
6	45	60	75	80		
8	5-8	40	60	71-76		96
10	0	21	45	59-63	76	85
12	0	4	31	50	65	77
14	20			40	58	72
16	20	20		38	53	67

Tabelle 1.4: Abhängigkeit der unteren kritischen Entmischungstemperatur T_c vom Molekülaufbau (aus /18/)

Die obere Mischungslücke ist bei Tensiden mit relativ langen

Ethoxyketten (C_8E_m , $m = 3-12$; $C_{10}E_m$, $m > 4$; $C_{12}E_m$, $m > 5$) eine geschlossene Mischungslücke (in Abb. 1.2 ist nur der untere Teil der geschlossenen oberen Mischungslücke dargestellt). Bei hydrophoben Tensiden mit relativ kurzen Ethoxyketten ($C_{10}E_m$, $m < 5$; $C_{12}E_m$, $m < 6$) wird die Form der oberen Mischungslücke dadurch kompliziert, daß die bei höheren Tensidkonzentrationen auftretende lamellare Mesophase in diesen Fällen bis in die obere Mischungslücke hineinragt. Zusätzlich tritt bei den besonders hydrophoben Tensiden innerhalb der oberen Mischungslücke eine "anomale" wäßrige Lösung (L_s - Phase) auf. Als Beispiel zeigt Abbildung 1.3 das Phasendiagramm des Systems $C_{10}E_4$ /Wasser.

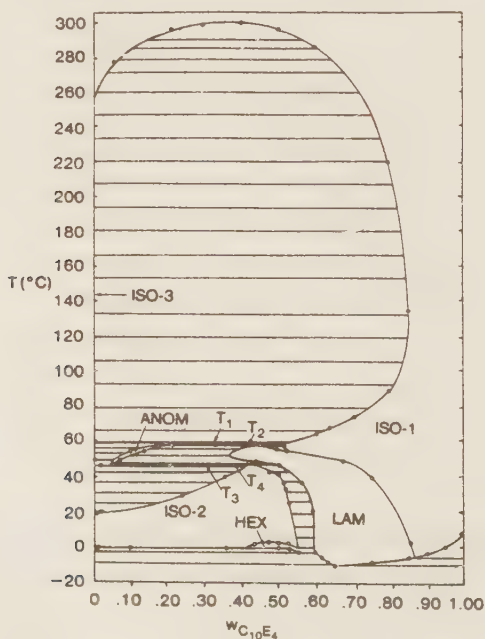


Abbildung 1.3: Phasendiagramm des Systems $C_{10}E_4$ /H₂O, (aus Lang et al. /19/; Erklärung im Text)

In dem komplizierteren Phasendiagramm der hydrophoben nicht-ionischen Tenside stehen andere Phasen miteinander im Gleichgewicht, als bei den Phasendiagrammen der hydrophilen nichtionischen Tenside (Abb. 1.2).^{*} Beim hydrophileren Tensid C_6E_4 stehen im Bereich der oberen Mischungslücke, immer die tensidarme mizellare Lösung (W) und die konzentrierte mizellare Lösung (L_1) im Gleichgewicht miteinander (Abb. 1.2). Beim hydrophoberen Tensid $C_{10}E_4$ (Abb. 1.3) steht bei niedrigen Temperaturen (bis ca. 45°C) ebenfalls die tensidarme mizellare Lösung W im Gleichgewicht mit der L_1 -Phase. Im Temperaturbereich in dem die L_3 -Phase auftritt, steht diese einerseits mit W, andererseits mit der lamellaren Phase (L_α) im Gleichgewicht. Oberhalb des Temperaturbereiches der L_3 -Phase steht die tensidarme mizellare Lösung (W) dann im Gleichgewicht mit der wasserhaltigen flüssigen Tensidlösung (L_2) (vgl. auch Abb. 4.2, Kap. 4.4).

Von praktischer Bedeutung sind Adsorptionsphanomene aus der verdünnten wäßrigen Phase (W). Bei dem begrenzten Konzentrationsbereich dieser Phase bei höheren Temperaturen kann es unter Umständen zu einer Ausscheidung der Phasen L_1 , L_2 bzw. L_3 kommen.

* Nach der Nomenklatur von Tiddy /16/ wie sie in Abb. 1.2 verwendet wird, entsprechen die bei Lang in Abb. 1.3 verwendeten Phasenbezeichnungen sich folgendermaßen:

Lang:	ISO-3	ISO-2	ISO-1	ANOM	Lam	Hex
Tiddy:	W	L_1	L_2	L_3	L_α	H_1

1.2 Adsorption von nichtionischen Tensiden an hydrophoben Festkörperoberflächen

Zu den hydrophoben unpolaren Oberflächen zählen Kohlenstoffmaterialien (z.B. Ruß, Kohlenstoff-Fasern, Graphit etc.), Polymere (z.B. Nylon und Polyester-Fasern) und viele organische Pigmente. Wegen der Komplexität des Themenbereiches beschränkt sich die folgende Literaturübersicht auf das Adsorptionsverhalten an kohlenstoffhaltigen Materialien, speziell an Rußen und graphitierten Rußen.

Erste sehr umfassende Untersuchungen mit reinen Alkyl-polyglykoethern führten Corkill et al. durch /20/. Das verwendete Adsorptionsmittel war Graphon mit einer spezifischen Oberfläche a_s von ca. $90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die untersuchten Tenside waren C_nE_m ($n = 0, 6, 8, 10, 12$) und C_8E_m ($m = 3, 6, 9$). Die bei 298 K vermessenen Isothermen waren meist vom Langmuir-typ, wobei das Plateau der Isotherme in der Nähe oder etwas oberhalb der cmc gefunden wurde. Die adsorbierte Menge am Plateau nahm mit wachsender Alkylkettenlänge zu und ebenso mit abnehmender Ethoxykettenlänge. Ähnliche Ergebnisse zeigten sich bei Messungen von Lange /21/. Er untersuchte das Adsorptionsverhalten der homologen $C_{12}E_m$ Tenside ($m = 6, 8, 10, 12$) an Graphon bei 298 K. Auch hier nahm die adsorbierte Menge mit steigender Ethoxykettenlänge ab. Es ist auffallend, daß die Isotherme des $C_{12}E_6$ im vermessenen Konzentrationsbereich keinen Sättigungswert erreicht. Im Vergleich zu den Isothermen des $C_{12}E_8$, $C_{12}E_{10}$ und $C_{12}E_{12}$, für die wie bei Corkill ein Langmuir - artiger Verlauf gefunden wurde, zeigt die Isotherme für $C_{12}E_6$ nach einem steilen Anfangsbereich und einem etwas flacheren Bereich wieder einen Anstieg der Adsorption. Eine Erklärung wird bei

Lange nicht gegeben.

Deutliche Abweichungen von einfachen Langmuirisothermen wurden auch von Klimenko et al. beobachtet /22, 23, 24, 25/. Das Adsorptionsmittel war in diesem Fall ein nichtporöser sogenannter Acetylen - Ruß mit einer spezifischen Oberfläche von $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Die untersuchten nichtionischen Tenside waren C_5E_{30} , C_8E_{20} , C_{10}E_m ($m = 13, 17$), und C_{12}E_m ($m = 6, 15, 17, 23$). Alle Adsorptionsisothermen zeigten einen zweiten starken Anstieg der Adsorption in der Nähe oder oberhalb der cmc, wobei bei einigen Tensiden ein zweiter flacherer Bereich der Isotherme erreicht wird. Klimenko et al. deuteten diesen Isothermenverlauf mit einer Adsorption in mehreren Stufen. Nach ihrer Vorstellung wird das Tensidmolekül zunächst als Ganzes flach auf der Oberfläche adsorbiert. Der Flächenbedarf pro Molekül im Plateaubereich vor dem zweiten Anstieg in den Adsorptionsisothermen war jeweils kleiner als der Flächenbedarf eines als Ganzes flach an der Oberfläche liegenden Moleküls. Dies wurde damit gedeutet, daß die Ethoxyketten teilweise von der Oberfläche abheben, um den Alkylketten weiterer Moleküle Platz zu schaffen. Die Autoren gehen davon aus, daß je nach dem Verhältnis zwischen Adsorption und Hydratation der Ethoxyketten die polare Gruppe des Tensids in einem bestimmten Winkel φ von der Oberfläche abhebt. Für hohe Bedeckungsgrade wird eine Anordnung der Tensidmoleküle auf der Oberfläche als dreidimensionale Aggregate (Halbmizelle) vorgeschlagen. Diese Überlegung resultierte aus einem Vergleich der maximal adsorbierten Menge mit dem Platzbedarf von mizellaren Aggregaten. Als Unterstützung dieses Modells wurde genannt, daß bei $\text{C}_{10}\text{E}_{13}$ die Mizellbildungsenthalpien und die Adsorptionsenthalpien sehr ähnlich sind /26, 27/. Dieses Modell wurde

allerdings kritisiert mit dem Argument, daß der minimale Platzbedarf von Tensiden auf Kohlenstoff bei den größten Bedeckungsgraden auch übereinstimmt mit dem Platzbedarf bei maximaler Bedeckung an der Grenzfläche Wasser/Luft. An dieser Grenzfläche ist die Existenz von Halbmizellen jedoch unwahrscheinlich /14/.

Ein Versuch der Interpretation des Isothermenverlaufs im Hinblick auf die Anordnung der adsorbierten Moleküle im Verlauf der Adsorption findet sich auch in den Arbeiten von Rochester et al. /28, 29/. Es wurde die Adsorption von C_8E_4 an einem graphitierten Kohlenstoff (Sterling FTD, $a_s = 90 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) untersucht /28/ und die Adsorption von $C_{12}E_m$ ($m = 5, 8$) an einem anderen graphitierten Kohlenstoff (Vulcan3-G, a_s ca. $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) /29/, jeweils bei 298 K. Die Isothermen des C_8E_4 und des $C_{12}E_8$ sind gemäß der Klassifizierung nach Giles /30/ vom L2 Typ und erreichen bei der cmc ein Plateau. Die Isotherme des $C_{12}E_5$ besitzt eine geringere Anfangssteigung als die des $C_{12}E_8$, erreicht jedoch im Gegensatz zum $C_{12}E_8$ und C_8E_4 kein Plateau im vermessenen Konzentrationsbereich. Die Abhängigkeit zwischen adsorbierter Menge und Ethoxykettenlänge (Zunahme der Adsorption bei kürzeren Ethoxyketten) stimmt nur bei Konzentrationen oberhalb der cmc mit der von anderen Arbeitsgruppen gefundenen überein. Unterhalb der cmc ist die adsorbierte Menge des $C_{12}E_8$ größer als die des $C_{12}E_5$. Eine Erklärung wird bei Rochester nicht gegeben. Aus einem Vergleich der Adsorptionsisothermen mit parallel durchgeführten Adsorptionseenthalpiemessungen und mit dem aus Molekülmodellen entwickelten Platzbedarf pro Molekül leiten Rochester et al. ein Adsorptionsmodell ab, welches in einigen Punkten mit dem von Klimenko übereinstimmt:

1. Bei sehr niedrigen Bedeckungsgraden liegen die Tensidmoleküle als Ganzes flach auf der Graphitoberfläche, wobei die Ethoxykette, sowie die endständige Hydroxylgruppe teilweise hydratisiert sind.
2. Bei höheren Bedeckungsgraden heben die hydrophilen Ketten von der Oberfläche ab, um für die Adsorption weiterer Alkylketten Platz zu schaffen. Das Ablösen der Ethoxyketten soll dabei mit einer Dehydratation der polaren Gruppe verbunden sein. Dies wird daraus abgeleitet, daß die AdsorptionSENTHALPIE während dieses Adsorptionsvorganges weniger exotherm verläuft als zu Beginn.
3. Bei den höchsten Bedeckungsgraden sind auch Teile der hydrophoben Alkylkette von der Oberfläche abgehoben. Der minimale Platzbedarf eines Moleküls wird dann bestimmt durch die Konfiguration der Ethoxyketten, die in die Lösung ragen. Die vielfältigen Konfigurationen der Ethoxykette /31, 32/ werden bestimmt durch den Grad der Hydratation der polaren Gruppe /32, 33/.

Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von nichtionischen Tensiden an Ruß und graphitiertem Ruß ist bisher nur wenig untersucht worden /8, 34, 35, 36/. Messungen an n-Butanol /34/, einem niederen Homologen in der C_nE_m - Reihe, zeigen eine Umkehr der Temperaturabhängigkeit der Adsorption bei steigender Konzentration. Bei niedrigen Konzentrationen nimmt die Adsorption mit steigender Temperatur ab, während sie bei höherer Konzentration mit steigender Temperatur zunimmt. Messungen mit $C_{18}E_6$ und $C_{18}E_3$ bei 278, 298 und 323 K zeigten eine Zunahme der Adsorption mit der Temperatur über den gesamten vermessenen Konzentrationsbereich /8/. Dies

wurde darauf zurückgeführt, daß die adsorbierten Moleküle hydratisiert sind und diese Hydratation sehr temperaturabhängig ist. Mit steigender Temperatur werden die Ethoxyketten dehydratisiert, wodurch diese hydrophober und kompakter werden. Dies erhöht bei gegebener Bulk - Konzentration die adsorbierte Menge. Bei $C_{12}E_8$ zeigten die Isothermen oberhalb von T_c bei Annäherung an die Mischungslücke einen starken Anstieg der Adsorption, was einer beginnenden Phasentrennung in der Nähe der Oberfläche zugeschrieben wurde. Ein ähnliches Adsorptionsverhalten bei Annäherung an die Phasengrenze der Bulk - Lösung wurde auch bei Messungen an $C_{12}E_8$ gefunden /35/. Es wurde das Adsorptionsverhalten dieses Tensids aus wäßrigen Lösungen an einem Ruß mit einer spezifischen Oberfläche von $19 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ bei Temperaturen zwischen 298 und 333 K untersucht. Unterhalb der unteren kritischen Entmischungstemperatur waren die Isothermen vom Langmuirtyp. Oberhalb von T_c wurde eine starke Zunahme der Adsorption bei Annäherung an die Entmischungsgrenze festgestellt.

Die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von $C_{12}E_8$ wurde auch an einem anderen Ruß untersucht (Vulcan3-G, a_s ca. $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) /36/. In dieser Arbeit wurde die Adsorption bei einer Temperatur unterhalb und bei einer Temperatur oberhalb von T_c vermessen. Im Vergleich zu den Messungen der oben genannten Arbeitsgruppe /35/ war der untersuchte Konzentrationsbereich etwas kleiner. Das Adsorptionsverhalten bei sehr kleinen Bulk-Konzentrationen konnte jedoch genauer vermessen werden. So wurde im Unterschied zu den Ergebnissen der anderen Arbeitsgruppen ein Wechsel im Temperaturverhalten gefunden. Bei niedrigen Bulk-Konzentrationen nahm die Adsorption mit steigender Temperatur ab, während bei höheren

Bulk-Konzentrationen die Adsorption mit steigender Temperatur zunahm. Auch hier nahm die Adsorption oberhalb von T_c bei Annäherung an die Mischungsgrenze stark zu. Parallel zu den Adsorptionsmessungen durchgeführte kalorimetrische Messungen der Adsorptionseenthalpie werden von den Autoren damit gedeutet, daß in diesem Bereich der Adsorptionsisotherme die Tensidmoleküle auf der Oberfläche sich zunächst senkrecht ausrichten, um dann bei Annäherung an die Löslichkeitsgrenze in mehreren Schichten von senkrecht zur Oberfläche ausgerichteten Molekülen adsorbiert zu werden. Diese Adsorption in mehreren Schichten von senkrecht zur Oberfläche ausgerichteten Molekülen ergibt eine geordnete Struktur, ähnlich der lamellaren Phase, die in der Bulk-Lösung bei höheren Konzentrationen auftritt.

1.3 Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von nichtionischen Tensiden aus wäßrigen Lösungen an einer inerten, hydrophoben Oberfläche (graphitierter Ruß) zu studieren. Bei den zu untersuchenden nichtionischen Tensiden aus der Gruppe der Fettalkohol-polyglykoether (C_nE_m) interessierte der Einfluß unterschiedlicher Kettenlängen der hydrophilen Kopfgruppe einerseits, und der hydrophoben Alkylkette andererseits auf die Temperaturabhängigkeit der Adsorption.

Es sollte die Adsorption bei Annäherung an die cmc, bzw. bei Annäherung an die obere Mischungslücke gemessen werden. Für die Untersuchung des diffizilen Temperaturverhaltens der Adsorption aus hochverdünnten Lösungen sollte im Rahmen dieser Arbeit eine Umlaufapparatur entwickelt werden, welche die besonderen Bedingungen bei diesen Messungen berücksichtigt.

2 Meßmethoden zur Bestimmung der Adsorption aus Lösungen

2.1 Meßbare Größen

Quantitative Definitionen der Adsorption aus Lösungen an flüssig/fest Grenzflächen in Form von Grenzflächenüberschußgrößen werden bei Everett /37/ ausführlich dargestellt.

Im folgenden werden rein algebraische Definitionen der Grenzflächenüberschußkonzentration benutzt, die anwendbare Formeln liefern. Weiterhin werden die Grenzflächenüberschußkonzentrationen in Bezug gesetzt zum mikroskopischen Konzentrationsprofil der Lösung senkrecht zur Grenzfläche.

Die stoffmengenreduzierte Grenzflächenüberschußmenge $n_i^{\sigma(n)}$ ist die Stoffmenge der Komponente i im System (n_i) minus der Stoffmenge von i in einem Referenzsystem gleicher Gesamtstoffmenge n^0 an Flüssigkeit, in dem der Molenbruch von i bis zur Grenzfläche dem Molenbruch der Bulkphase des realen Systems x_i^1 entspricht.

$$n_i^{\sigma(n)} = n_i - x_i^1 \cdot n^0 = n^0 \cdot \Delta x_i^1 \quad (2.1)$$

Die zweite Form von Gleichung (2.1) bezieht sich direkt auf eine häufig angewandte Methode zur Bestimmung der Adsorption aus Lösungen: $\Delta x_i^1 = x_i^0 - x_i^1$ ist die Änderung im Molenbruch, die beobachtet wird, wenn man eine Masse m_s eines Feststoffes mit der Oberfläche A_s mit n^0 mol einer Lösung mit dem Molenbruch x_i^0 in Kontakt bringt. Dann ist

$$n_i = x_i^0 \cdot n^0 \quad (2.2)$$

Das bedeutet, daß $n_1^{\sigma(n)}$ in direkt meßbaren Größen definiert ist. Für eine binäre Mischung folgt aus Gleichung (2.1):

$$n_2^{\sigma(n)} = - n_1^{\sigma(n)} \quad (2.3)$$

Die sogenannte volumenreduzierte Grenzflächenüberschußmenge $n_1^{\sigma(v)}$ ist in Analogie zu Gleichung (2.1) durch folgende Beziehungen definiert:

$$n_1^{\sigma(v)} = n_1 - c_1^1 \cdot V^1 = V^1 \cdot \Delta c_1^1 \quad (2.4)$$

Bei dieser Konvention ist die Grenzflächenüberschußmenge $n_1^{\sigma(v)}$ die Stoffmenge von i (n_i) im realen System minus der Stoffmenge von i in einem Referenzsystem gleichen Volumens V^1 und der Konzentration c_i^1 der Bulklösung des realen Systems. Dabei ist V^1 das Gesamtvolumen minus dem Volumen des Feststoffes und $\Delta c_1^1 = c_1^0 - c_1^1$ die Änderung der Konzentration der Flüssigkeit. Die zweite Beziehung in Gleichung (2.4) gilt nur unter der Annahme, daß sich das Volumen V^1 der Flüssigkeit beim Kontakt mit dem Feststoff nicht ändert (weder Exzeßvolumina, noch dichtere Packung der Flüssigkeit in der Nähe der Oberfläche). Dann gilt:

$$n_1 = c_1^0 \cdot V^1 \quad (2.5)$$

Grenzflächenüberschüsse nach dieser Konvention sind aus chromatographischen Experimenten zugänglich.

Unter der Annahme, daß das Molvolumen der flüssigen Mischung V_m eine streng lineare Funktion der Molenbrüche ist, gilt folgende Beziehung:

$$\sum_i V_i \cdot n_i \sigma^{(v)} = 0 \quad (2.6)$$

Dabei ist V_i das partielle molare Volumen der Komponente i . Weiterhin läßt sich dann eine Beziehung ableiten /38/, die die beiden Konventionen verknüpft. Es gilt dann:

$$n_i \sigma^{(v)} = \frac{V_i}{V_m} n_i \sigma^{(n)} \quad (2.7)$$

mit V_m = Molvolumen der Flüssigkeit

In einer mikroskopischen Betrachtungsweise wird die Flüssigkeit in der Nähe der festen Oberfläche durch die lokalen Konzentrationsprofile $c_1(z)$ und $c_2(z)$ charakterisiert (z = Abstand von der Oberfläche). Die lokale Gesamtkonzentration $c(z)$ ist die Summe der Einzelkonzentrationen:

$$c(z) = c_1(z) + c_2(z) \quad (2.8)$$

Für den lokalen Molenbruch $x_1(z)$ gilt:

$$x_1(z) = c_1(z)/c(z) \quad (2.9)$$

Die lokalen Profile $c(z)$ und $x_1(z)$ definieren die reduzierte Überschußmenge folgendermaßen /39/:

$$n_i \sigma^{(n)} = A_s \int_0^{\infty} (x_1(z) - x_1^1) \cdot c(z) dz = n_i - x_1^1 \cdot n^1 \quad (2.10)$$

mit A_s = Fläche des Adsorbens

Analog zu Gleichung (2.10) kann der volumenreduzierte Grenzflächenüberschuß in Form des Volumenbruchprofils $\varphi_1(z)$ ausgedrückt werden:

$$\varphi_1(z) = x_1(z) \frac{V_1}{V_m} \quad (2.11)$$

$$n_1 \sigma^{(v)} = \frac{A_g}{V_1} \cdot \int_0^{\infty} (\varphi_1(z) - \varphi_1^1) dz \quad (2.12)$$

Gleichung (2.12) gilt nur unter der Voraussetzung, daß V_1 keine Funktion der Zusammensetzung und keine Funktion des Abstandes von der Wand ist. Diese Voraussetzung ist häufig näherungsweise erfüllt.

2.2.1 Die Batch Messung

Die traditionelle Methode zur Bestimmung der Adsorption aus Lösungen ist das Batch Experiment. Eine Masse m_s des Adsorbens wird in einem geeigneten Probengefäß mit einer bekannten Menge n^o der Lösung mit dem Molenbruch x_1^o zusammengebracht. Zum Erreichen des Adsorptionsgleichgewichtes wird die Probe dann in einem Thermostaten bei der Meßtemperatur äquilibriert, um dann aus der überstehenden Lösung eine Probe auf die Änderung im Molenbruch bzw. in der Konzentration hin zu analysieren. Für die Auswertung wird direkt Gleichung (2.1) benutzt.

Die Methode erfordert eine genaue Messung der Konzentration, ist aber sonst ohne größeren apparativen Aufwand anwendbar. Sie weist jedoch einige Nachteile auf:

1. Adsorbens und Lösung müssen für jeden Punkt der Isotherme neu eingewogen werden.
2. Liegt die Meßtemperatur weit entfernt von der Umgebungstemperatur, so kann es bei der Probennahme aus der überstehenden Lösung zur Störung des Adsorptionsgleichgewichtes kommen.
3. Ist die Lösung empfindlich gegen atmosphärische Gase, so kann die Probennahme ebenfalls zur Verfälschung der Gleichgewichtskonzentration führen.
4. Das Mengenverhältnis von Flüssigkeit zu Feststoff muß geschickt ausgewählt werden. Zum einen muß genügend Flüssigkeit verwendet werden, um nach der Gleichgewichtseinstellung aus der überstehenden Lösung eine hinreichend große Probe für das Analyseverfahren entnehmen zu können. Andererseits darf die Flüssigkeits-

menge nicht zu groß sein, da sonst die Änderung der Konzentration durch Adsorption unterhalb der Auflösung des Analysengerätes bleibt.

5. Es sind Vorexperimente nötig, um die Zeit bis zur Gleichgewichtseinstellung zu ermitteln.

Ein Vorteil der Batch-Methode ist, daß die Messungen der einzelnen Isothermenpunkte völlig unabhängig voneinander sind, so daß keine Addition von Fehlern erfolgt, wie bei den kumulativen Meßverfahren. Es wurden einige Ansätze gemacht, die experimentellen Unsicherheiten auszuschalten /40, 41, 42, 43/. Dennoch weisen die Meßpunkte oft eine große Streuung auf, so daß die Einzelheiten der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit schlecht zu erkennen sind.

2.2.2 Messung in einer Umlaufapparatur

Bei der Messung in einer Umlaufapparatur /44, 45, 46, 47/ zirkuliert die Flüssigkeit ständig über das Adsorptionsmittel und die Konzentration der Lösung wird durch eine im Kreislauf befindliche geeignete Analyseeinheit kontinuierlich verfolgt. Auf diese Weise können mehrere experimentelle Unsicherheiten der konventionellen Methode beseitigt werden. Die Auswertung erfolgt wieder mittels Gleichung (2.1). Die Vorteile der Messung in einer geschlossenen Umlaufapparatur sind:

1. Die Annäherung an die Gleichgewichtskonzentration kann ohne störende Probeentnahme kontinuierlich verfolgt werden.
2. Es können mit einer einmal gefüllten Meßzelle mehrere Punkte der Isotherme bestimmt werden (kumulative Messung).

3. Es kann mit einer einmal gefüllten Meßzelle die Temperaturabhängigkeit der Adsorption untersucht werden.
4. Durch den Ausschluß von atmosphärischen Gasen und die kontinuierliche Thermostatisierung bis zur Analyse wird die Genauigkeit der Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration erhöht.

Neben den genannten Vorteilen der Methode müssen jedoch auch einige wichtige Punkte beachtet werden:

1. Die genaue Bestimmung der Gesamtstoffmenge n^0 kann schwierig sein.
2. In der Umlaufapparatur dürfen keine Totvolumina auftreten, in denen die Konzentration von der Gleichgewichtskonzentration abweicht.
3. Es muß eine geeignete Pumpe gefunden werden, welche die Lösung nicht durch Korrosion verunreinigt.
4. Der Feststoff in der Meßzelle muß so gepackt sein, daß eine ständige Zirkulation der Lösung ohne große Druckänderungen möglich ist.

2.2.3 Die Nullmethode

Bei der Nullmethode /48/ wird eine Lösung der Gesamtstoffmenge n^0 und dem Molenbruch x_2^0 mit einer Masse m_s des Adsorptionsmittels in Kontakt gebracht. Nach Erreichen des Adsorptionsgleichgewichtes wird eine Menge Δn^a einer zweiten Lösung mit dem Molenbruch x_2^a dazugegeben, so daß die Lösung wieder den Molenbruch x_2^0 erreicht. Nach dieser Zugabe ist die Gesamtstoffmenge an Komponente 2 im System durch Gleichung (2.13) gegeben:

$$n_2 = n^0 \cdot x_2^0 + \Delta n^a \cdot x_2^a \quad (2.13)$$

Für den Fall, daß der Molenbruch von 2 (x_2^0) bis an die feste Oberfläche konstant bleibt, ist die Referenzmenge an Komponente 2 durch Gleichung (2.14) gegeben.

$$n_2^0 = (n^0 + \Delta n^a) \cdot x_2^0 \quad (2.14)$$

Für die stoffmengenreduzierte Grenzflächenüberschußmenge gilt dann

$$\begin{aligned} n_2^{\sigma(n)} &= (n^0 \cdot x_2^0 + \Delta n^a \cdot x_2^a) - (n^0 + \Delta n^a) \cdot x_2^0 \\ &= \Delta n^a \cdot (x_2^a - x_2^0) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Gibt man reine Komponente 2 dazu, so ergibt sich aus Gleichung (2.15)

$$n_2^{\sigma(n)} = \Delta n_2^a \cdot (1 - x_2^0) \quad (2.16)$$

Die Methode kann mit einer Umlaufapparatur verwirklicht werden, bei der das Volumen der Apparatur variabel ist. Dabei ist es gar nicht unbedingt nötig die genaue Menge an reiner Komponente 2 zu injizieren, um wieder exakt auf den Molenbruch x_2^0 zu kommen. Die Zugabe mehrerer kleiner Mengen ermöglicht die Ermittlung von Δn^a durch Extrapolation oder Interpolation.

Diese Methode bietet folgende Vorteile:

1. Es ist keine Kalibrierung der Analyseeinheit nötig.
2. Die Gesamtstoffmenge n^0 braucht nicht bekannt zu sein.

2.2.4 Dynamische Methoden

Dynamische Methoden zur Bestimmung der Adsorption aus Lösungen sind chromatographische Methoden, bei denen das feste Adsorbens die Säulenpackung darstellt und das Adsorptiv bzw. die Lösung kontinuierlich über das Adsorbens geführt wird. Die bei Conder und Young /49/ beschriebenen Methoden der Gaschromatographie können auf die Flüssigkeitschromatographie (LSC) übertragen werden. Die Arbeitstechniken unterscheiden sich nach der Art der Probenaufgabe. Bei den Frontalanalysemethoden wird die Konzentration der Probe stufenförmig geändert. Bei den Elutionsmethoden wird eine kleine Menge der Probe in Form eines Pulses in den kontinuierlich strömenden Eluenten gegeben. Die EP-Methode (Elution on a Plateau) ist eine Kombination aus beiden. Alle dynamischen Methoden (speziell die Elutionsmethoden von Pulsen) erfordern eine sehr gute Säulenpackung, da sonst die Peaks sehr verschmiert sind. Das bedeutet, daß diese Methoden sich nur für chromatographische Packungsmaterialien als Adsorptionsmittel eignen.

Bei der Frontalanalyse (FA) erfolgt eine sprunghafte Änderung der Konzentration (positiv oder negativ) am Eingang der Säule. Es wird die Konzentration am Ausgang der Säule verfolgt. Diese Methode wurde erstmals von Glueckauf /50/ zur Bestimmung von Verteilungsisothermen mittels Flüssigkeitschromatographie genutzt. Die Gestalt der Durchbruchskurve ist abhängig von der Art der Isotherme. Nach De Vault /51/ besitzen konkave Isothermen (Abbildung 2.1) eine scharfe Durchbruchskurve. Bei negativem Konzentrationssprung erhält man in diesem Fall eine diffuse Durchbruchskurve. Eine Materialbilanz über die gesamte Säule liefert die ad-

sorbierte Menge als Fläche von t_M (Retentionszeit einer inerten Komponente) bis zur scharfen Durchbruchskurve /52/ (siehe Abb.2.1). Aus einem Experiment erhält man bei dieser Methode einen Punkt auf der Isotherme.

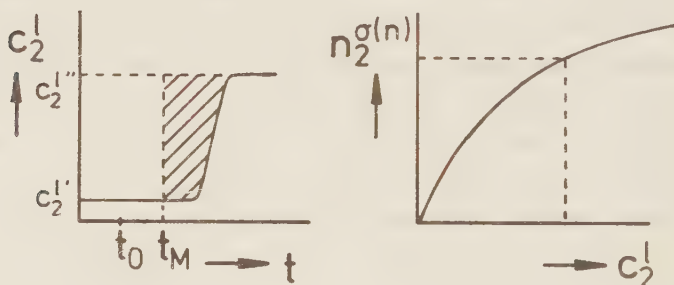


Abbildung 2.1: Frontalanalyse:

Bestimmung eines Punktes der Isothermen,
 $c_2^{I'}$, $c_2^{I''}$: Konzentrationen vor und nach dem
 Konzentrationssprung; t_M : Totzeit

Bei der FACP-Methode (Frontal Analysis by Characteristic Points) /50, 53, 54/ erhält man aus einem Experiment eine gesamte Isotherme. Bei dieser Methode werden im Gegensatz zur Frontalanalyse die diffusen Durchbruchskurven ausgewertet (siehe Abb.2.2). Für beliebige charakteristische Punkte auf dem Chromatogramm erhält man die adsorbierte Menge durch graphische Integration von t_M bis zur diffusen Front. Die Methode hat folgende Nachteile:

1. Zur Auswertung ist eine Kalibrierung des Detektors nötig.

2. Es wird keine Korrektur vorgenommen für peakverzerrende Vorgänge, die nicht direkt von der Gleichgewichtsisotherme herrühren, z.B. peakverbreiternde kinetische Effekte.

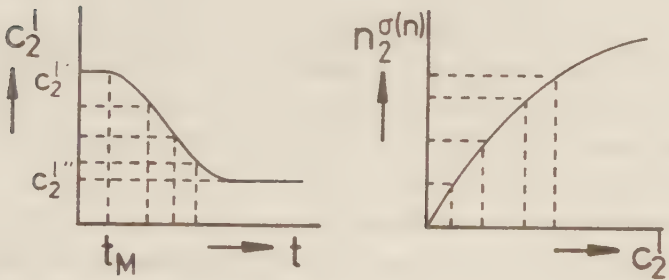


Abbildung 2.2: FACP-Methode:

Bestimmung einer Isotherme aus einer diffusen Front; t_M : Totzeit

Bei der ECP-Methode (Elution by Characteristic Point) /53, 54/ wird eine kleine Menge Adsorbat injiziert, die einen Elutionspeak hervorruft. Bei der Auswertung wird die diffuse Seite des Elutionspeaks verwendet. Die adsorbierte Menge entspricht der Fläche von t_M bis zur diffusen Seite des Chromatogramms. Für eine Reihe von charakteristischen Punkten auf der diffusen Seite des Chromatogramms wird die adsorbierte Menge bestimmt, so daß ein Chromatogramm die vollständige Isotherme bis zu der Konzentration, die dem Peakmaximum entspricht liefert. Der Vorteil der Methode liegt in der kleinen Menge benötigten Adsorbates. Die Nachteile entsprechen denen der FACP-Methode.

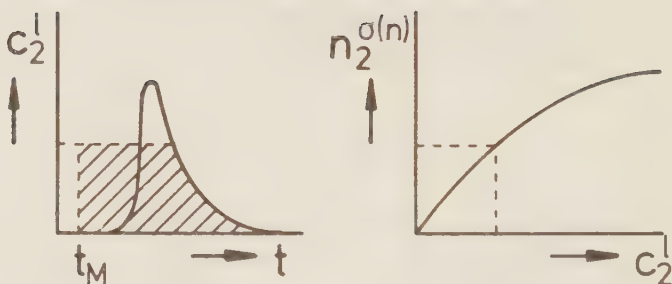


Abbildung 2.3: ECP-Methode

Bestimmung der Isothermen aus der diffusen Front eines Elutionspeaks; t_M : Totzeit

Die EP-Methode (Elution on a Plateau) wird in der Gaschromatographie auch als "step and pulse" -Methode /55/ oder "minor disturbance" -Technik /54/ bezeichnet. Die Säule wird dabei mit einer bestimmten Konzentration äquilibriert. Diese Plateaukonzentration wird mit einer kleinen Elutionsmenge (Puls) gestört. Die Retentionszeit dieser Störung entspricht der Zeit, die ein charakteristischer Punkt mit der Plateaukonzentration zum Durchwandern der Säule benötigt. Die Retentionszeit ist der Steigung der Adsorptionsisothermen bei der eingestellten Konzentration proportional. Die Bestimmung der insgesamt bis zu dieser Plateaukonzentration adsorbierten Menge erfordert eine Reihe von Messungen mit einer von Null bis zu dem betreffenden Punkt variierten Plateaukonzentration. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß lediglich die Retentionszeiten zur Auswertung herangezogen werden, nicht die Gestalt des Chromatogramms, so daß die Nach-

teile der FACP- und ECP-Methode wegfallen. Es treten jedoch folgende Nachteile auf:

1. Die Größe des Störpeaks kann die Genauigkeit des Ergebnisses beeinflussen.
2. Es ist ein größerer experimenteller Aufwand als bei der Frontalanalyse nötig.

Bei einer Variante der EP-Methode wird die Störung der Plateaukonzentration durch ein Isotop des Adsorbats ausgelöst. Dies ist nur dann anwendbar, wenn die Isotopen nebeneinander detektiert werden können. Die Verwendung von radioaktiv markierten Isotopen ermöglicht zwar eine Detektierung des radioaktiv markierten Adsorbates neben dem unmarkierten Eluenten, der Nachteil dabei ist jedoch die Handhabung von radioaktiv markierten Substanzen.

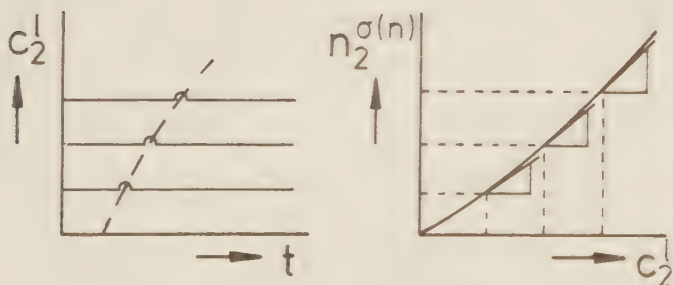


Abbildung 2.4: EP-Methode:

Bestimmung der Steigungen der Adsorptionsisothermen aus den Retentionszeiten der Störpeaks

2.3 Kriterien für die Auswahl eines Meßverfahrens für Tenside

Bei der Auswahl eines geeigneten Meßverfahrens für Tenside wurde nach einer genauen, schnellen und praktischen Meßmethode gesucht, bei der der Verbrauch an Tensid möglichst gering gehalten wird. Außerdem sollte das Meßverfahren eine gute Messung der Temperaturabhängigkeit ermöglichen.

Die Messung der Adsorptionsisothermen sollte bis an die Mischungslücke erfolgen, so daß die Methode eine gute Thermostatisierung der Meßlösung bis hin zur Analyse der Gleichgewichtslösung gewährleisten mußte. Da die Mischungslücke der zu untersuchenden Tensidsysteme schon bei sehr kleinen Konzentrationen lag, sollte das Analysengerät eine hohe Auflösung besitzen und eine genaue Messung bei kleiner Probenmenge ermöglichen. Aus diesen Gründen wurde für die Messung der Adsorption von Tensidlösungen die Messung in einer geschlossenen Umlaufapparatur mit einem Differentialrefraktometer als Analyseneinheit ausgewählt.

3 Experimentelles

3.1 Die Umlaufapparatur

Zur Messung der Adsorption aus Lösungen an einen Feststoff wurde eine früher /44/ aufgebaute Umlaufapparatur modifiziert und teilweise automatisiert, insbesondere im Hinblick auf die Messung der Adsorption aus Tensidlösungen mit begrenzter Mischbarkeit. Das Prinzip ähnelt dem, wie es von Ash et al. /45/ und Koch /46/ benutzt wurde. Die Umlaufapparatur ist in Abbildung (3.1) schematisch dargestellt.

Die Lösung und das Adsorbens befinden sich in einem geschlossenen Kreislaufsystem. Durch die Pumpe P wird die Lösung im Kreislauf umgepumpt und passiert so ständig das Adsorbens in der Meßzelle S. Die Fördergeschwindigkeit kann am Durchflußmesser D überwacht werden. Die Konzentration der Lösung, bzw. die Gleichgewichtskonzentration wird mit einer im Nebenkreislauf befindlichen Analyseneinheit DR bestimmt. Aus der bekannten Konzentration der vorgegebenen Lösung und der im Gleichgewicht eingestellten Endkonzentration läßt sich die adsorbierte Menge bestimmen. Nach einer Gleichgewichtseinstellung kann mit Hilfe der Austauschereinheit I jeweils Lösung einer anderen Konzentration gegen einen Teil der Lösung im System ausgetauscht werden, so daß mit einer einmal eingewogenen Menge Adsorbens schrittweise mehrere Punkte einer Isotherme bestimmt werden können. Eine zeitsparende Meßmethode besteht darin, nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung jeweils zusätzlich vor jeder Konzentrationsänderung die Adsorptionstemperatur zu variieren.

Im folgenden werden zunächst die Neuerungen der Umlauf-

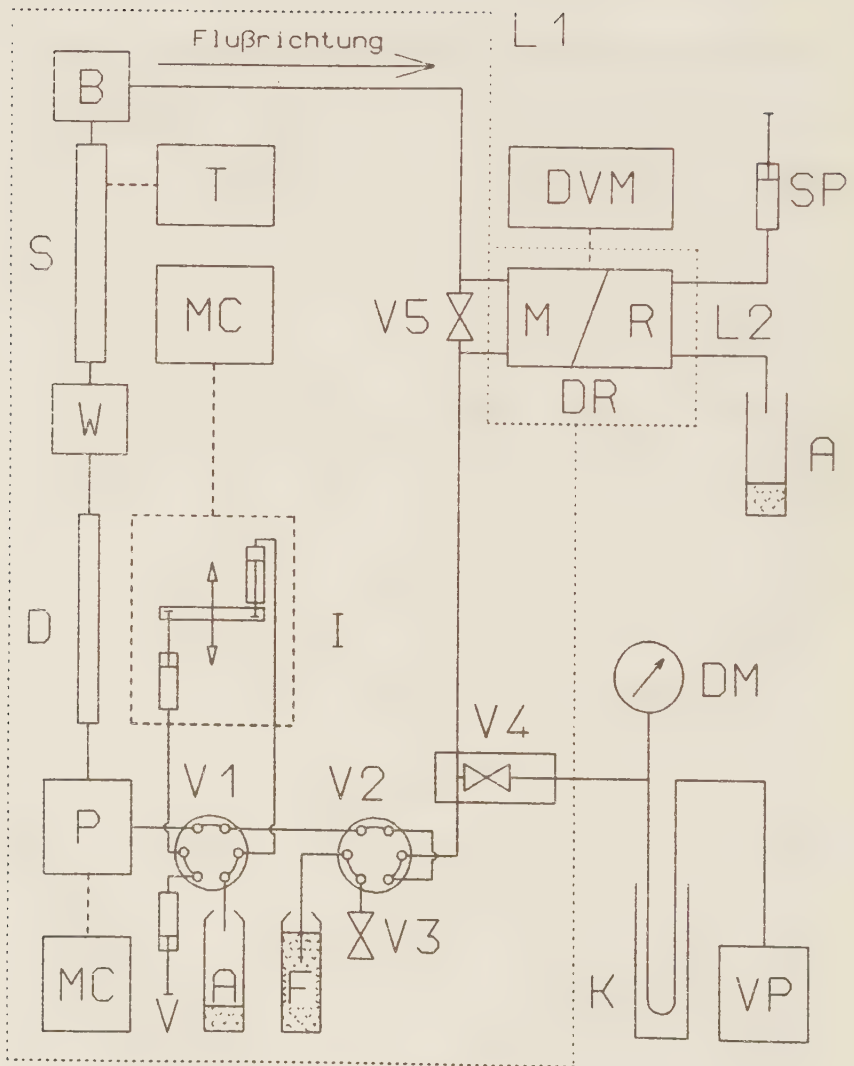


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Umlaufapparatur

Legende zu Abbildung 3.1

S	Meßzelle mit Adsorptionsmittel
I	Austauscheinheit
B	Volumenausgleichsbalg
DR	Differentialrefraktometer
M	Meßzelle des Refraktometers
R	Referenzzelle des Refraktometers
DVM	Digitalmultimeter
P	Pumpe
MC	Microcomputer
D	Durchflußmesser
W	Wärmeaustauscher
T	Temperaturfühler
V1,V2	Sechswegeventile
V3,V5	Absperrventile
V4	Gasschleusenventil
V	Vorratsspritze
A	Abfallbehälter
K	Kühlfalle
VP	Vakuumpumpe
DM	Druckmeßgerät
Sp	Spritze
F	Füllgefäß
L1, L2	Luftthermostat 1 bzw. 2

apparatur erläutert und im Anschluß daran einzelne Bauteile der Apparatur näher beschrieben.

3.2 Erläuterungen zum Apparaturaufbau

Die Analyseneinheit, ein Differentialrefraktometer, ist ausgelegt für kleine Probenmengen. Befindet sich das Refraktometer wie bei der älteren Anlage /44/ im Hauptkreislauf der Umlaufapparatur, so passiert jeweils die gesamte Flüssigkeit die Meßzelle. Wegen des erhöhten Strömungswiderstandes an dieser Stelle können so nur geringe Umpumpgeschwindigkeiten ($0.5 - 1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) erreicht werden. Außerdem kommt es schon bei diesen Fließgeschwindigkeiten zu starken Druckunterschieden vor und hinter der Differenzmeßzelle, so daß innerhalb der Zelle Gasbläschen gebildet werden, die zur Verfälschung des Meßwertes führen.

Um eine höhere Umpumpgeschwindigkeit zu erreichen, wurde der Detektor in einen Nebenkreislauf gelegt. Nur zur Meßwertnahme wird die Lösung durch das Refraktometer geleitet, und zwar bei geringerer Pumpgeschwindigkeit, um eine Gasbildung zu vermeiden.

In der älteren Anlage /44/ erfolgte das Füllen der Apparatur mit Flüssigkeit bei Normaldruck in die gesäuberte trockene Apparatur. Mit Hilfe einer Bürette (5 cm^3 , 0.01 cm^3 Skaleneinteilung) konnte die eingefüllte Menge volumetrisch auf 3% genau bestimmt werden. Bei dieser Füllmethode war es jedoch nicht möglich, die gesamte Luft aus der Apparatur zu verdrängen. Luftblasen stören den Meßvorgang und führen zu erheblichen Fehlerquellen. Innerhalb der Pumpe reduzieren

sie die Pumpleistung; im Detektor führen sie zu Detektorschwankungen und zu falschen Detektorsignalen. Außerdem können sie bei der Konzentrationserhöhung durch Flüssigkeitsaustausch die Austauschvolumina verfälschen.

Um ein luftblasenfreies Füllen der Apparatur mit Flüssigkeit zu ermöglichen, wurde die Apparatur so umgebaut, daß das Füllen nun in die evakuierte Apparatur hinein erfolgt. Die eingefüllte Menge wird dabei durch Zurückwiegen des Vorratsgefäßes bestimmt. Dies bringt zudem eine Erhöhung der Genauigkeit gegenüber der volumetrischen Bestimmung um den Faktor Hundert.

Um die notwendige Vakuumdichtigkeit zu erreichen, wurde die Glaszelle, bei der die Teflondichtung lediglich mit Kunststoffittings angepreßt wurde, durch eine speziell angefertigte Metallzelle ausgetauscht, bei der die Teflondichtung durch Metallittings angepreßt wird. Die verwendeten Teflonverbindungsschläuche und -ittings wurden durch Metallkapillaren und Metallittings (Swagelok) ersetzt, um auch hier die gewünschte Vakuumdichtigkeit zu erreichen.

Zum Umpumpen der Flüssigkeit im Kreislauf wurden verschiedene Pumpentypen auf ihre Anwendbarkeit in der evakuierbaren Umlaufapparatur getestet. Die ursprünglich /44/ verwendete Mikro-Dosier-Membranpumpe (Orlita) ist aufgrund ihrer zwar auf Überdruck, jedoch nicht auf Unterdruck ausgelegten Dichtungen nicht vakuumgeeignet.

Eine Zahnradpumpe (Ismatec, Typ MCS-ZP-15) erwies sich zwar als vakuumdicht, die verwendeten Graphitzahnräder wiesen im

Dauerbetrieb jedoch einen starken Abrieb auf. Zudem war das Trocknen dieser Pumpe infolge der ungünstigen Pumpenkopfgeometrie sehr zeitaufwendig.

Die kommerziellen Flüssigkeitspumpen konnten den Anforderungen der Umlaufapparatur nicht gerecht werden. Aus diesem Grunde wurde eine neue evakuierbare Pumpe entwickelt und in den Zentralwerkstätten des Hauses gebaut (vgl. Kap. 3.5). Der Prototyp war eine Metallbalgpumpe aus Messing. Dieses Material erwies sich jedoch nach kurzer Zeit als ungeeignet, da die Tensid-Wasser Lösungen starke Korrosionen hervorriefen. Außerdem verursachten die durch den elektromagnetischen Antrieb hervorgerufenen Pumpimpulsationen dieser Pumpe ein zu großes Rauschen der Detektorgrundlinie. Basierend auf den Erfahrungen mit diesem Pumpenprototyp wurde eine evakuierbare Balgpumpe aus Edelstahl entwickelt und ebenfalls in der Zentralwerkstatt des Hauses gebaut. Durch die Verwendung von Edelstahl konnte das Korrosionsproblem gelöst werden. Der spezielle Aufbau dieser Pumpe (vgl. Kapitel 3.5.), sowie der Antrieb über einen microprozessor-gesteuerten Schrittmotor ermöglichen ein weitgehend pulsationsfreies Arbeiten bei einer Umpumpgeschwindigkeit von $3.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

In der vorliegenden Arbeit wurde die Thermostatisierung der Umlaufapparatur in wesentlichen Punkten erweitert und verbessert. Es ist im Gegensatz zur älteren Anlage /44/ nun eine getrennte Thermostatisierung von Meßzelle und übriger Apparatur inklusive der Austauschlösung möglich. Dies ist sehr wichtig bei Systemen mit begrenzter Mischbarkeit, bei denen die Mischungslücke in der Nähe der Raumtemperatur liegt. Durch die getrennte Thermostatisierung ist es

möglich. die höherkonzentrierte Austauschlösung in der Vorratsspritze von der Entmischungstemperatur fernzuhalten. Auch nach dem Austausch wird so eine Entmischung der Lösung in der Apparatur vermieden. Erst wenn die injizierte Lösung durch die in der Apparatur befindliche Lösung herunterverdünnt worden ist, gelangt die Lösung in die Meßzelle, deren Temperatur in der Nähe der Entmischungstemperatur liegt.

Durch die Thermostatisierung der gesamten Apparatur ist die Messung außerdem unabhängig von Raumtemperaturschwankungen. Vor allem zur Bestimmung der ausgetauschten Mengen darf die Temperatur der Austauschlösung nicht um mehr als ± 0.1 K schwanken, da sonst der Fehler bei der Bestimmung der Menge aus Volumen und Dichte zu groß wird.

Die Konzentrationserhöhung durch Volumenaustausch erfolgte früher mit Hilfe einer Dosierschleife. Dabei wurden sehr kleine Mengen (30-50 μ l) der reinen Komponente 2 injiziert. Die Injektion sehr kleiner Mengen reiner Substanz 2 kann zu einem relativ großen Dosierfehler führen. Außerdem ist diese Art des Stoffaustausches umständlich in der Handhabung, da nach jedem Austausch die Probenschleife gereinigt und getrocknet werden muß. Bei einer Änderung des Austauschvolumens muß eine andere Dosierschleife hergestellt, geeicht und eingebaut werden.

Für die vorliegende Arbeit wurde deshalb eine automatische Austauschereinheit entwickelt und gebaut, welche zeit- und probensparend arbeitet. Damit wird aus einer Vorratsspritze eine konzentriertere Austauschlösung automatisch zugegeben und gleichzeitig mit einer zweiten Spritze ein gleiches

Volumen der alten Lösung dem Kreislauf entnommen. Durch die Verwendung einer Austauschlösung anstelle der reinen Substanz 2 und den damit verbundenen größeren Austauschvolumina (200-600 μ l) können Dosierfehler, z.B. durch kleine Gasbläschen, drastisch herabgesetzt werden. Die neue Austauscheinheit erlaubt es, Flüssigkeitsvolumina im Bereich von 10 bis 600 μ l auszutauschen, bei einmaligem Eichvorgang für die verwendete Spritze.

Durch den Einbau eines weichen Balges B in den Kreislauf können störende Druckschwankungen abgefangen werden. Bei Messungen mit Temperaturprogramm kann dieser flexible Balg Volumenausdehnungen ausgleichen (vgl. Kapitel 3.7.). Der Balg ist an der höchsten Stelle innerhalb der Apparatur eingebaut, damit er gegebenenfalls Luftbläschen sammelt und somit das Refraktometer schützt.

Die einzelnen Bestandteile der Umlaufapparatur werden im folgenden näher beschrieben.

3.3 Die Meßzelle

Die Meßzelle besteht aus einem Edelstahlrohr von 150 mm Länge und einem Innendurchmesser von 8 mm, so daß das Bettvolumen etwa 7.5 cm³ entspricht. Die Innenfläche der Zelle ist hochglanzpoliert, um so einen erhöhten Schutz vor Korrosion zu bieten.

Das Adsorbens wird durch ein Stahlsieb (5 µm Poren) in der Zelle zurückgehalten. Die Lösung durchströmt die Säule von unten nach oben, so daß Luft leichter aus der Anordnung entfernt wird. Die Abdichtung der Zelle erfolgt mittels eines glasfaserverstärkten Teflonringes, der gegen die plan-geschliffene Kante des Edelstahlrohres gedrückt wird. Der spezielle Aufbau des in Abbildung 3.2 dargestellten Meßzellenkopfes ermöglicht einen einfachen Ein- und Ausbau der Zelle.

Der Aufbau der Zelle entspricht im wesentlichen einer herkömmlichen HPLC-Säule. Da kommerzielle HPLC-Säulen keine Anschlußmöglichkeit für 1/8" Stahlkapillaren besitzen, mußte eine eigens für diese Umlaufapparatur zugeschnittene Zelle hergestellt werden.

Zur Thermostatisierung der Meßzelle ist diese von einem styroporumkleideten Messingblock umgeben, der von einem Wasserkreislauf temperiert wird. Zur besseren Wärmeübertragung wird jeweils mit Wärmeleitpaste der Kontakt zwischen Zelle und Temperiermantel verbessert. Als Wasserthermostat dient ein Rundthermostat (Haake, Typ NBS), bei dem ein Pt 100 als Thermofühler für die Regelung verwendet wird. Weicht die Säulentemperatur um mehr als 2 K von der Umgebungstemperatur

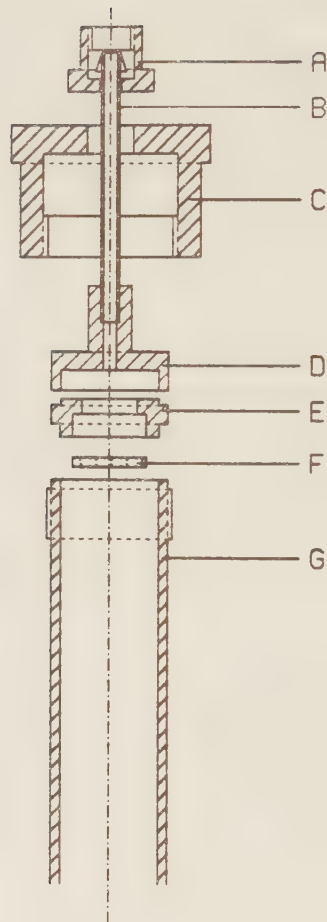


Abbildung 3.2: Meßzellenkopf

- | | | | |
|---|------------------------|---|--------------------------|
| A | Swagelok-Fitting 1/8 " | B | Edelstahlkapillare 1/8 " |
| C | Mutter | D | Metallübergang |
| E | Teflondichtung | F | Metallfilter |
| | | G | Edelstahlrohr |

ab, wird die Lösung vor dem Eintritt in die Säule durch einen speziellen Wärmeaustauscher (W in Abb. 3.1) vor-temperiert. Dieser Wärmeaustauscher besitzt eine temperatur-abhängig elektronisch geregelte Heizleistung von maximal 7 Watt.

Die Temperaturmessung erfolgt direkt hinter der Säule mit einem 4 1/2 stelligen LED-Präzisionsthermometer (ELV-Serie micro-line), bei dem die Temperatur in °C angezeigt wird. Die Auflösung beträgt laut Hersteller im Bereich -50 bis +200°C ± 0.01 K und die absolute Genauigkeit ± 0.02 K. Diese Angaben wurden durch Kalibrierung mit einem Pt-100-Widerstandsthermometer für den benutzten Temperaturbereich von 0 bis 60°C überprüft und bestätigt. Der Temperaturfühler ist ein integrierter Schaltkreis auf der Basis eines Halbleiters, der eine von der Temperatur nahezu linear abhängige Ausgangsspannung liefert. Der Temperaturfühler befindet sich im abfließenden Thermostatisierwasser. Die Temperaturkonstanz beträgt 0.1 K.

3.4 Die Austauschereinheit

Zur Erhöhung der Konzentration im Kreislauf (nach erfolgter Gleichgewichtseinstellung) dient die halbautomatische Austauschereinheit I (Abb. 3.1). Mit Hilfe dieser Einheit werden die Kolben zweier identischer gasdichter Spritzen (Hamilton, 500 μ l) gegenläufig zueinander bewegt, so daß bei einem Austauschvorgang über Ventil V1 (Rheodyne, M7000) ein bestimmtes Volumen aus dem Kreislauf herausgenommen und ein gleichgroßes Volumen in den Kreislauf hineingespritzt werden kann (vgl. Abb.3.3).

Die Spritzen befinden sich auf einer linearen Verschiebeeinheit (Isert Electronic). Die Verwendung eines Kugelgewindetriebes und eines Linearkugellagers bei dieser Verschiebeeinheit gewährleistet eine spielfreie Positionierung mit einer Wiederholgenauigkeit von $\pm 10 \mu$ m auf 500 mm Länge. Die Positionierung erfolgt über einen Zweiphasenschrittmotor mit Schrittmotorsteuerung (Isert Electronic). Die Bedienung übernimmt ein Microcomputer (SET 65). Dazu wurde ein Steuerprogramm im 6502-Maschinencode entwickelt /56, 57, 58/, welches das Austauschvolumen für jeden Austauschvorgang von 1 bis 600 μ l frei wählen läßt.

Zur Bestimmung der absoluten Dosiergenauigkeit, sowie der Wiederholgenauigkeit der Injektionseinheit wurde eine Kalibrierung durchgeführt. Für eine bei den Messungen typische Volumenvorgabe von 500 μ l wurden die ausgegebenen Mengen gewogen (Mettler Analysenwaage H542) und mittels der Dichte auf Volumina umgerechnet. Es ergab sich eine absolute Dosiergenauigkeit von 0.3% und eine Wiederholgenauigkeit von 0.1% der ausgetauschten Menge.

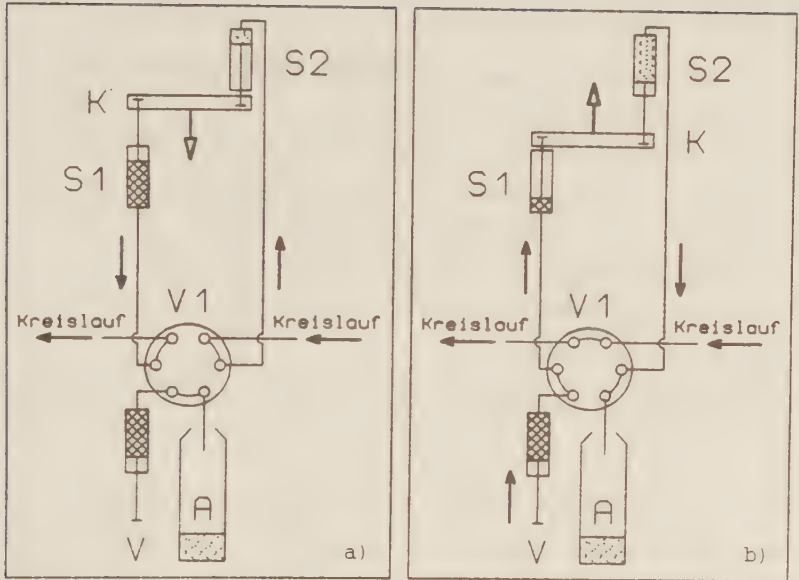


Abbildung 3.3: Funktionsprinzip der Austauschereinheit

S1: Injektionsspritze; S2 Entnahmespritze;

V: Vorratsspritze für Stammlösung;

K: Kopplungsbalken (schrittmotorgesteuert);

V1: Sechswegventil; A: Abfallbehälter

a) Eingabe an Stammlösung in den Kreislauf
aus Spritze 1 und gleichzeitige Entnahme
des gleichen Volumens aus dem Kreislauf

b) Nachfüllen der Injektionsspritze S1 aus
der Vorratsspritze V; Kreislauf ist nach
außen geschlossen

3.5 Die Pumpe

Die Pumpe zur Förderung der Flüssigkeit im Kreislauf mußte folgenden Anforderungen genügen:

1. chemische Inertheit und Korrosionsbeständigkeit gegenüber wäßrigen Tensidlösungen
2. gewünschtes Fördervolumen ca. 0.5 bis $5 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$
3. keine Volumenänderungen während des Pumpvorganges, die Unter- bzw. Überdruck erzeugen
4. Vakuumdichtigkeit bis ca. $1 \cdot 10^{-4}$ Torr
5. pulsationsfreies Arbeiten
6. keine Totvolumina
7. problemloses Reinigen und Trocknen im eingebauten Zustand

Es wurde eine evakuierbare Metallbalgpumpe konzipiert und in der hauseigenen Werkstatt hergestellt. Der Prototyp dieser Pumpe war eine Messingbalgpumpe mit elektromagnetischem Antrieb. Das Funktionsprinzip dieser Pumpe ist in Abbildung 3.4 beschrieben. Die beiden Bälge B1 und B2 sind über einen Balken verbunden und werden wechselseitig durch zwei Elektromagneten gestaucht und gedehnt. Das Funktionsprinzip dieser Pumpe gewährleistet, daß das Volumen im geschlossenen Kreislauf der Umlaufapparatur während der Pumpzyklen nicht verändert wird und somit kein Über- bzw. Unterdruck erzeugt wird (kein Ausgasen der Flüssigkeit). Dieser Pumpenprototyp wies jedoch in der Erprobungsphase einige wesentliche Nachteile auf:

1. Das verwendete Messing wurde durch die Tensid-Wasser Lösungen stark korrodiert

2. Die Pumpe arbeitete diskontinuierlich (vgl. Abb. 3.4)
3. Der relativ einfache elektromagnetische Antrieb verursachte starke Pumpulsationen, die zu einem hohen Signal/Rausch-Verhältnis des Detektors führten. Mit diesem Antrieb konnte nicht die angestrebte Förderleistung erreicht werden

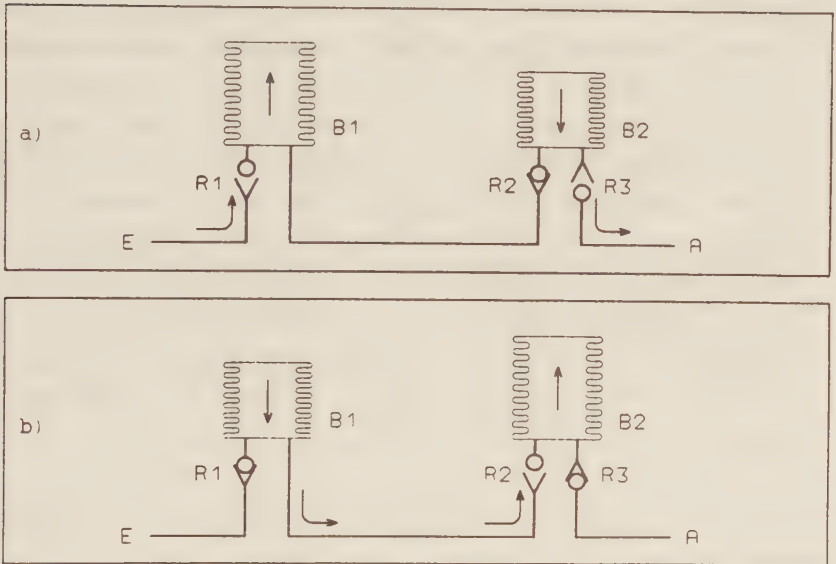


Abbildung 3.4: Funktionsprinzip des Pumpenprototyps

B1, B2: Messingbälge; R1, R2, R3: Rückschlagventile; E: Einlaß; A: Auslaß

- a) Pumptakt 1: Ansaugen der Flüssigkeit durch Balg B1, Auspressen der Flüssigkeit durch Balg B2; b) Pumptakt 2: Flüssigkeit wechselt von Balg 1 nach Balg 2

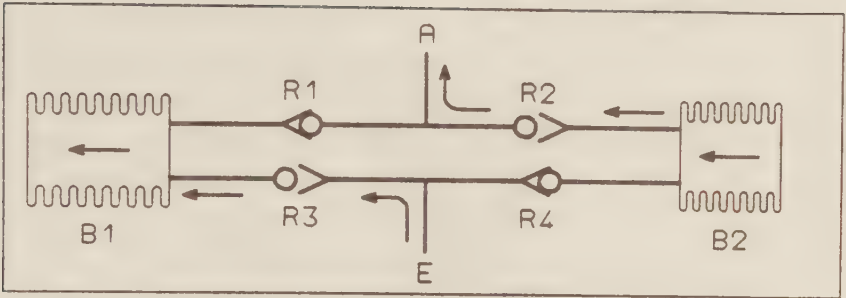
Basierend auf den Erfahrungen mit diesem ersten Pumpentyp

wurde eine zweite Pumpe entwickelt. Zur Erhöhung der chemischen Inertheit wurde diese Pumpe aus Edelstahl hergestellt. Durch einen abgewandelten Aufbau mit nunmehr vier Rückschlagventilen und der Ansteuerung über einen Schrittmotor ist jetzt eine kontinuierliche Förderung der Flüssigkeit möglich. Die schematische Darstellung in Abbildung 3.5 verdeutlicht das Funktionsprinzip. Zwei gleiche Edelstahlbälge B1, B2 sind auf einer linearen Verschiebeeinheit (Isert) montiert und werden schrittmotor- bzw. computer-gesteuert (Set 65) gegenläufig zueinander bewegt. Während der erste Balg Flüssigkeit ansaugt, drückt der zweite Balg das gleiche Volumen aus der Pumpe heraus (Abb. 3.5a). Nach diesem Arbeitsgang werden die Bälge in die andere Richtung bewegt und wechseln ihre Aufgaben (Abb. 3.5b). Die Rückschlagventile R1 bis R4 lenken die Flüssigkeit dabei jeweils in die gewünschte Richtung. Die Abbildung 3.6 zeigt in einer Querschnittszeichnung den genauen Aufbau dieser Pumpe. Aus produktionstechnischen Gründen besteht die Pumpe aus zwei Teilen.

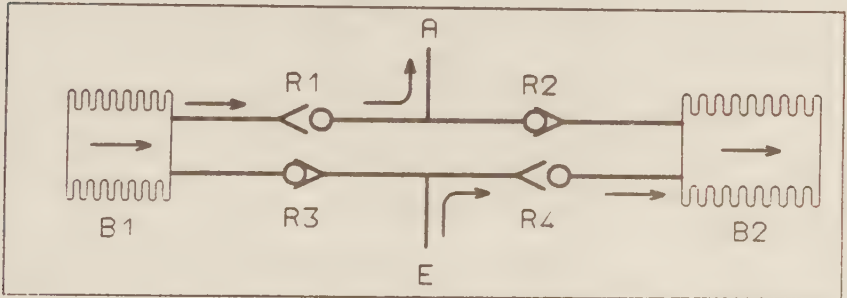
Die Bälge der Pumpe mußten verschiedenen Anforderungen genügen:

1. chemische Inertheit
2. Ausmaß und Federrate der Bälge sollten im Zusammenspiel mit der Bewegungsfrequenz ein Fördervolumen von ca. $3.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ermöglichen
3. gewünschter Temperatureinsatzbereich: 273 bis ca. 333 K
4. Vakuumdichtigkeit

Der ausgewählte Balg aus Edelstahl (Hydra, Typ 49110) erfüllte diese Anforderungen. Die wichtigsten Daten des ausge-



a)



b)

Abbildung 3.5: Funktionsprinzip der Pumpe

B1, B2: Edelstahlbälge; R1 bis R4: Rückschlagventile; E: Einlaß; A: Auslaß;

kontinuierliche Flüssigkeitsförderung:

a) erster Pumpzyklus: Einströmen der Flüssigkeit in Balg 1 und gleichzeitiges Ausströmen aus Balg 2

b) zweiter Pumpzyklus: Einströmen in Balg 2 und gleichzeitiges Ausströmen aus Balg 1

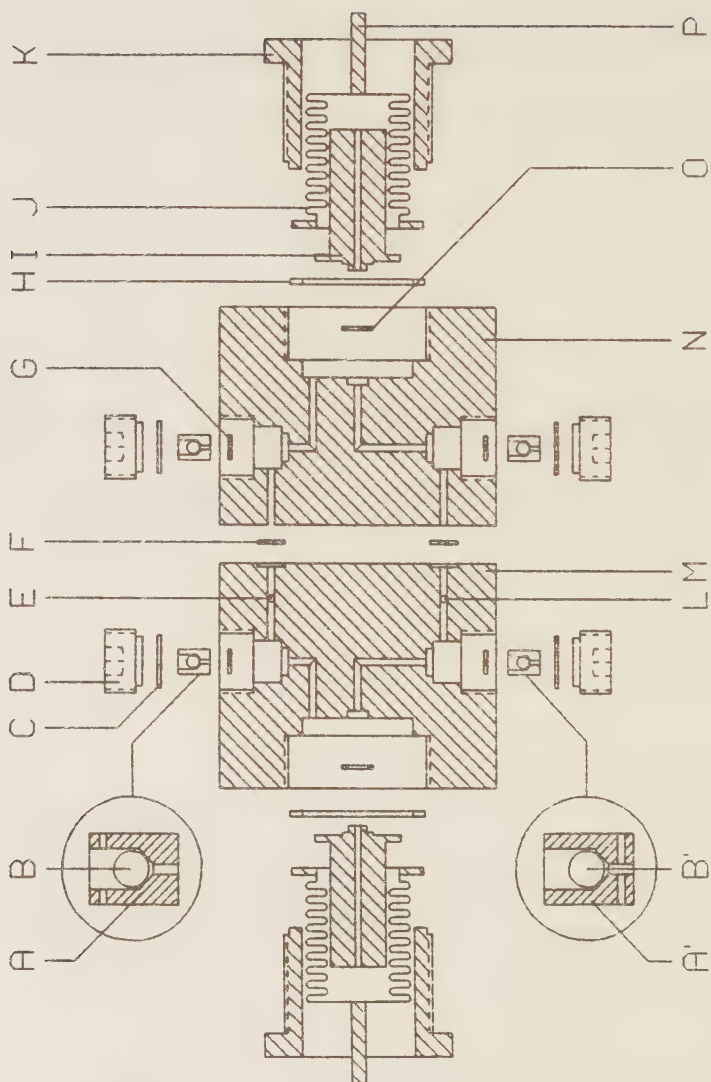


Abbildung 3.6: Querschnitt der Pumpe

Legende zu Abbildung 3.6

A	Rückschlagventil (Einlaß)
A'	Rückschlagventil (Auslaß)
B, B'	Dichtkugeln
C	Ventilabschluß-Dichtung (PTFE)
D	Andruckschraube
E	Ausgang
F	Abdichtung zwischen den Pumpenblöcken (PTFE)
G	Ventilsitz-Dichtung (PTFE)
H	Balg-Dichtung (PTFE)
I	Verdrängerkörper
J	Balg
K	Mutter
L	Eingang
M, N	Pumpenkörper
O	Verdrängerkörper-Dichtung (PTFE)
P	Kupplungszapfen

wählten Balges sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1: Daten der Edelstahlbälge (Hydra, Typ 49110) /59/

Balgdurchmesser innen	$d_1 = 9 \text{ mm}$
Balgdurchmesser außen	$d_2 = 14.5 \text{ mm}$
gewellte Länge (1 Welle)	$l_w = 1.5 \text{ mm}$
zulässiger Druck (bei axialer Bewegung)	$p_n = 29 \text{ bar}$
Federung je Welle (axial)	$w = \pm 0.22 \text{ mm}$
Federrate der Einzelwelle (axial)	$f = 80 \text{ N mm}^{-1}$
wirksamer Balgquerschnitt	$a = 109 \text{ mm}^2$

Um das gewünschte Fördervolumen bei möglichst hoher Lebensdauer des Balges zu erreichen, wurde ein Balg mit 20 Einzelwellen ausgewählt. Der maximale axiale Arbeitsweg des Balges in der Pumpe (eine Kontraktion und eine Expansion) wurde auf $\pm 1.28 \text{ mm}$ festgelegt und entspricht einer Hubauslastung von weniger als 30%. Die Lebensdauer des Balges wird durch diese geringe Hubauslastung stark erhöht. Bei einem wirksamen Balgquerschnitt von 1.09 cm ergibt sich pro Lastspiel (eine Dehnung und eine Stauchung) ein Fördervolumen von $280 \mu\text{l}$. Mit einer entsprechenden Lastspielfrequenz, die mit dem Steuerprogramm variiert werden kann, können so die gewünschten Fördervolumina erreicht werden. Bei maximaler Förderrate (maximale Lastspielfrequenz) ergibt sich dann laut Herstellertabelle eine Lebensdauer dieser Bälge von 6000 Betriebsstunden.

Für die Ansteuerung wurde ein Maschinenspracheprogramm entwickelt, welches die Einstellung von 10 Pumpstufen ($0.5 - 8 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$, ohne Gegendruck der Säulenpackung) ermöglicht. Die Fördergeschwindigkeit kann an einem Durchflußmesser

(Krohne) abgelesen werden. Die Abdichtung der Pumpe erfolgt über Teflonringe (C, F, H, G, O in Abbildung 3.6), die gegen plangeschliffene Metallflächen gepreßt werden. Es kann so die benötigte Vakuumdichtigkeit erreicht werden. Durch die Verwendung von Schraubverbindungen ist die Pumpe gegebenenfalls leicht zerlegbar und zu reinigen. Abbildung 3.7 gibt einen optischen Eindruck von der Pumpe.

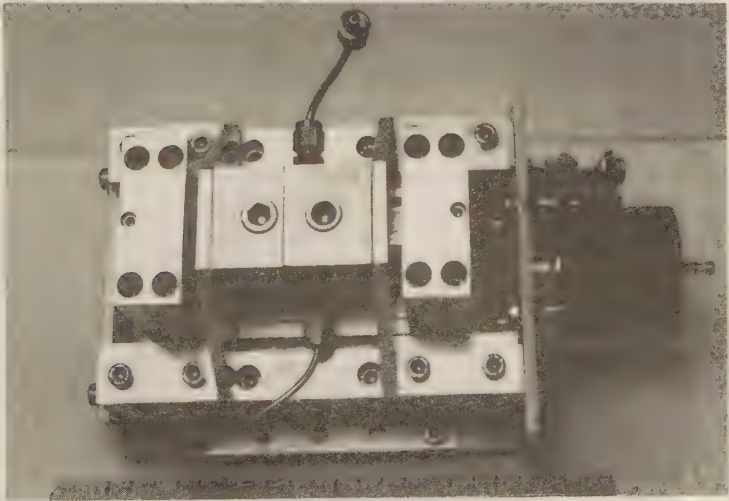


Abbildung 3.7a: Die Pumpe; Aufsicht



Abbildung 3.7b: Die Pumpe; Seitenansicht



Abbildung 3.7c: Die Pumpe; Einzelteile: von links: Befestigungsschrauben, Führungsgehäuse, Dichtmutter, Holz. Ventri-
gerkörper

3.6 Das Differentialrefraktometer

Als Analyseneinheit im Kreislauf dient ein Differentialrefraktometer der Firma Waters Associates (Modell R-401). Das Differentialrefraktometer nutzt die Tatsache unterschiedlicher Brechungsindices von Lösungen unterschiedlicher Konzentration aus. Der Aufbau des Gerätes und das Prinzip der Messung werden an anderer Stelle erläutert /44, 60/.

Mit diesem Gerät können Brechungsindexunterschiede Δn von $3 \cdot 10^{-3}$ bis $6 \cdot 10^{-6}$ detektiert werden, wobei der absolute Brechungsindex n zwischen 1 und 1.75 liegen muß.

Der Detektor ist eine Differenz-Photozelle (CdS). Die erzeugte Differenzspannung wird verstärkt und über ein 3 1/2 stelliges Digitalmultimeter (Analogic, AN 2570) ausgegeben.

Volumen der Differenzzelle	10 μ l
Volumen der Zuleitungskapillare	15 μ l
Innendurchmesser der Zuleitungskapillare	0.23 mm
Innendurchmesser der Ableitungskapillare	1 mm

Tabelle 3.2: Maße des Differentialrefraktometers

3.7 Der Balg

Bei der Auswahl des Balges mußten folgende Kriterien beachtet werden:

1. kleine Federrate bei kleinem Gesamtvolumen
2. möglichst geringes Totvolumen
3. chemische Inertheit
4. Druckfestigkeit > 1 bar
5. Vakuumdichtigkeit

Unter den kommerziellen Bälgen stehen zwei Ausführungsarten, sowie verschiedene Materialien zur Auswahl. Bei den Ausführungsarten unterscheidet man zwischen gewellten Faltenbälgen und Membranfaltenbälgen. Vergleicht man diese beiden Typen, so scheidet ein Membranfaltenbalg für die gewünschte Aufgabe aus folgenden Gründen aus. Der Aufbau von Membranfaltenbälgen ist in Abbildung 3.8a skizziert. Sie bestehen aus einer Anzahl von Membranscheiben, die am Innen- und Außendurchmesser verschweißt sind. Aufgrund dieses Aufbaues erhält man viele übereinanderliegende diskusförmige Volumina, die nur schlecht durchmischt werden können. Außerdem vermindern die vielen Schweißnähte die chemische Inertheit. Die Geometrie der gewellten Faltenbälge ist für die Durchmischung der Lösung wesentlich günstiger (Abbildung 3.8b). Außerdem besitzen diese Bälge eine größere chemische Inertheit, da sie aus einem Stück ohne Schweißnähte hergestellt werden.

Bei den Faltenbälgen werden als Materialien Bronze, Tombak, Edelstahl, Nickel und Teflon verwendet. Bälge aus Bronze oder Tombak sind chemisch nicht inert. Teflon ist zwar che-

misch inert, weist jedoch keine befriedigende Vakuumdichtigkeit auf. Edelstahl wäre aufgrund der guten chemischen Inertheit und der Vakuumdichtigkeit geeignet. Faltenbälge aus diesem Material besitzen jedoch zu große Federraten.

Somit kam für die gewünschte Aufgabe in der Umlaufapparatur nur ein Nickel-Balg in Frage. Der ausgewählte Balg (Hydra, Typ ml2 185) besitzt eine Federrate von 12 N mm^{-1} pro Welle, einen wirksamen Querschnitt von 179 mm^2 und eine Druckfestigkeit von 177 kPa /59/. Um eine geeignete Gesamtfederrate zu erreichen, mußte der Balg 20 Wellen besitzen. Nimmt man im Extremfall an, daß sich die Temperatur in der Umlaufapparatur um 30 K ändert, so bedeutet dies bei einem Gesamtvolumen von 25 ml eine Volumenänderung um 0.2 ml und einen Druckanstieg um 3.6 kPa . Die durch diesen Druckunterschied hervorgerufene Änderung des Brechungsindex entspricht bei einer mittleren Empfindlichkeit etwa der Nachweisgrenze des Refraktometers.

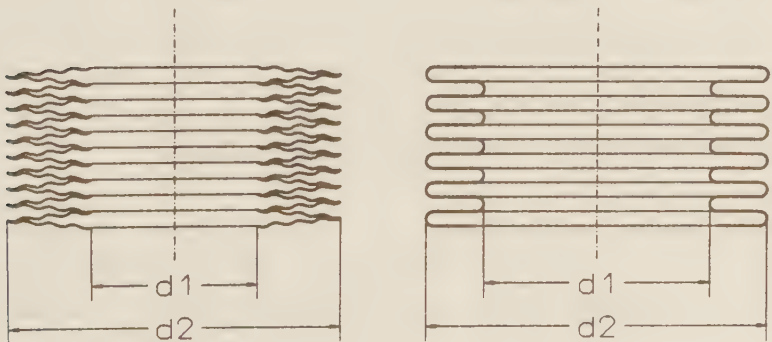


Abbildung 3.8: a) Membranfaltenbalg b) gewellter Faltenbalg
 d_1 : Innendurchmesser; d_2 : Außendurchmesser

3.8 Gang einer Messung

Das Adsorptionsmittel wird auf einer Analysenwaage (Mettler H542) in die Meßzelle eingewogen. Die Zelle faßt ca. 3 g des Feststoffes. In der Zelle liegt das Adsorptionsmittel als lockere Packung vor (keine Druckanwendung beim Füllen). Nach dem Abdichten der Zelle und dem Einbau in die Umlaufapparatur, wird mit einer Ölrotationsvakuumpumpe (Vakuumbrand) die gesamte Apparatur über die Gasschleuse V4 (DN 16 KF, Leybold-Heraeus) evakuiert. Über ein Vakuummeter (Combitron CM 330, Leybold-Heraeus) kann die Dichtigkeit der Apparatur kontrolliert werden. Inzwischen wird das als Lösungsmittel dienende Wasser ca. 15 Minuten im Ultraschallbad unter Wasserstrahlvakuum entgast. Das entgaste Lösungsmittel im Füllgefäß F wird gewogen und über Ventil V2 an die Umlaufapparatur angeschlossen. Die genaue Vorgehensweise beim Füllen der Apparatur mit Lösungsmittel ist in Abbildung 3.9 erläutert. Nach dem Füllen wird eine Austauschlösung bekannter Zusammensetzung in die Injektionsspritze der Austauschereinheit gegeben und der Luftthermostat geschlossen. Ist die Meßtemperatur erreicht, wird der Nullpunkt des Differentialrefraktometers überprüft und gegebenenfalls nachjustiert. Dabei sind beide Zellen des Differentialrefraktometers mit dem Lösungsmittel gefüllt.

Nach dem ersten Austausch wird die Lösung zur Durchmischung und zur Gleichgewichtseinstellung etwa 8 Stunden im Kreislauf umgepumpt. Dabei ist V5 geöffnet und es kann bei der maximalen Förderrate von $3.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ gearbeitet werden. Bei einem Gesamtvolumen an Flüssigkeit von 25 cm^3 wird die Lösung also ca. 70 mal umgewälzt. Zur Meßwertnahme wird die Lösung bei geringerer Fördergeschwindigkeit der Pumpe (ca.

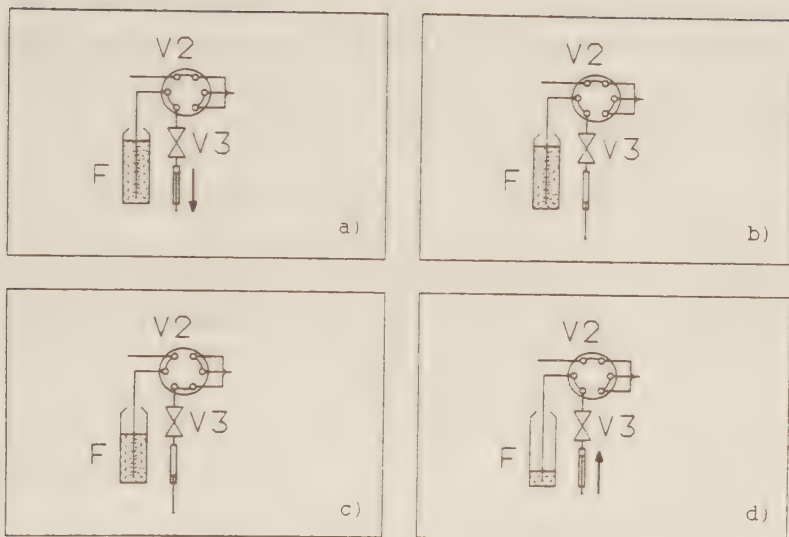


Abbildung 3.9: Der Füllvorgang

- a) Füllen der Zuleitungskapillare, V3 offen
- b) Zuleitungskapillare gefüllt, V3 geschlossen
- c) Füllen der Umlapparatur mit Lösungsmittel in die evakuierte Apparatur; V2 in Stellung "Füllen"
- d) V2 wieder in Ausgangsstellung, V3 offen: restliches Wasser wird aus der Füllkapillare herausgedrückt; Füllgefäß F kann für das Zurückwiegen abgekoppelt werden

$0.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) durch das Differentialrefraktometer geleitet (V5 geschlossen). Ist der Meßwert innerhalb von 1 Stunde bei mehreren Tests konstant, so kann der nächste Austausch erfolgen, oder die Temperatur variiert werden. Bei Durchführung eines Temperaturprogramms ist nach etwa 2 Stunden

das neue Gleichgewicht erreicht. Insgesamt sollten nach einem Austausch nicht mehr als 3 bis 4 unterschiedliche Temperaturen angesteuert werden, um die gesamte Meßzeit (eine Isotherme) wegen der Langzeitdrift des Refraktometers nicht länger als 8 bis 10 Tage dauern zu lassen.

Für eine neue Meßreihe wird die Meßzelle ausgebaut, gesäubert und jeweils mit frischem Adsorptionsmittel gefüllt. Die restliche Umlaufapparatur wird gründlich mit destilliertem Wasser gespült und für einen neuen Füllvorgang getrocknet.

3.9 Der Auswerteformalismus

Das Meßprinzip beruht auf einer schrittweisen Erhöhung der Konzentration des gelösten Stoffes (2) im Kreislauf durch Austausch eines Teiles der Lösung durch eine Stammlösung höherer Konzentration. Zur Berechnung der Änderung der adsorbierten Menge wird eine Mengenbilanz aufgestellt für die Situation vor und nach der Einstellung des neuen Adsorptionsgleichgewichtes. Dabei wird zwischen der Stoffmenge in der Bulk-Lösung und den Mengen im Gesamtsystem unterschieden. Die adsorbierte Menge wird hier durch den stoffmengenreduzierten Grenzflächenüberschuß $n_2^{\sigma(n)}$ ausgedrückt. Für die Änderung der adsorbierten Menge $\Delta_k n_2^{\sigma(n)}$ infolge des k'ten Austausches gilt:

$$\frac{\Delta_k n_2^{\sigma(n)}}{m_s} = \frac{n^o_{(k)} \cdot \Delta x_{21(k)}}{m_s} \quad (3.1)$$

mit m_s = Masse des Adsorbens

$n^o_{(k)}$ = $n_{1(k)} + n_{2(k)}$ = Summe der Stoffmengen der Komponenten 1 und 2 im Gesamtsystem nach dem k'ten Austausch

$\Delta x_{21(k)}$ = $x_{20(k)} - x_{21(k)}$ = Differenz der Molenbrüche der Komponente 2 in der Lösung vor und nach Einstellung des k'ten Adsorptionsgleichgewichts

Wird ein Volumen $V_{A(k)}$ des Systems ausgetauscht, so beträgt die entnommene Stoffmenge der Komponente i:

$$V_{A(k)} \cdot C_{i1(k-1)}$$

mit $c_i^{1(k-1)}$ = Gleichgewichtskonzentration der Komponente i
in der Bulk-Lösung nach dem letzten Adsorp-
tionsvorgang, aber vor dem k'ten Austausch
 $V_{A(k)}$ = Austauschvolumen des k'ten Austausches

Nach dem Austausch liegen folgende Mengen vor:

$$n_i(k) = n_i(k-1) + V_{A(k)} \cdot (c_{i,s} - c_i^{1(k-1)}) \quad (3.2)$$

mit $c_{i,s}$ = Konzentration der Komponente i in der Stamm-
lösung

$n_i(k-1)$ = Stoffmenge von i im Gesamtsystem nach dem
k-1'ten Austausch

Die Konzentration $c_i^{1(k-1)}$ in Gleichung (3.2) berechnet sich
nach Gleichung (3.3) :

$$c_i^{1(k-1)} = \frac{n_i^{1(k-1)}}{V_g} \quad (3.3)$$

mit $n_i^{1(k-1)}$ = Stoffmenge von i in der Bulk-Lösung nach dem
k-1'ten Adsorptionsgleichgewicht

V_g = Gesamtvolumen der Apparatur = m_1/g_1

g_1 = Massendichte des Lösungsmittels (Wasser)

m_1 = Lösungsmittelinwaage zu Beginn der Meßreihe

Dabei wird angenommen, daß durch den Kontakt mit dem Ad-
sorptionsmittel keine Volumenänderung der Flüssigkeit statt-
findet und daß keine Exzeßvolumina bei steigenden Kon-
zentrationen auftreten.

Die Stoffmenge der Komponente 2 in der Bulk-Lösung $n_2^{1(k-1)}$ berechnet sich aus dem Molenbruch $x_2^{1(k-1)}$ der Komponente 2 nach dem k-1'ten Adsorptionsgleichgewicht:

$$x_2^{1(k-1)} = \frac{n_2^{1(k-1)}}{n_1^{1(k-1)} + n_2^{1(k-1)}} \quad (3.4)$$

$$n_2^{1(k-1)} = \frac{x_2^{1(k-1)} \cdot n_1^{1(k-1)}}{1 - x_2^{1(k-1)}} \quad (3.5)$$

Die Stoffmenge der Komponente 1 in der Bulk-Lösung $n_1^{1(k-1)}$ ergibt sich näherungsweise aus Gleichung (3.6):

$$n_1^{1(k-1)} = n_1^{(k-1)} \quad (3.6)$$

Die Stoffmenge des Lösungsmittels in der Bulk-Lösung wird also gleichgesetzt mit der Stoffmenge des Lösungsmittels im Gesamtsystem. Dies ist wegen der geringen Konzentration und der stark präferentiellen Adsorption von Komponente 2 gerechtfertigt.

Für die Auswertung muß nun noch die Konzentration $c_{1,s}$ der Stammlösung bekannt sein. Nach Gleichung (3.7) ergibt sich für $c_{1,s}$:

$$c_{1,s} = \frac{g \cdot W_1}{M_1} \quad (3.7)$$

bzw.

$$c_{2,s} = \frac{g \cdot W_2}{M_2} \quad (3.8)$$

mit w_1, w_2 = Massenbruch der Komponenten 1 und 2 in der Stammlösung

M_1, M_2 = Molmassen der beiden Komponenten

g = Massendichte der Lösung

In sehr verdünnten Lösungen kann ohne großen Fehler die Dichte der Lösung mit der Dichte des Lösungsmittels gleichgesetzt werden ($g=g_1$).

Die eigentliche Meßgröße $x_{2^1(k)}$, der Molenbruch der Komponente 2 in der Lösung nach eingestelltem Adsorptionsgleichgewicht, steckt im Ausdruck $\Delta x_{2^1(k)}$ der Gleichung (3.1). Den Molenbruch $x_{2^0(k)}$ der Komponente 2 in der Lösung vor der Adsorption erhält man aus den Stoffmengen, wie sie nach Gleichung 3.2 bestimmt werden:

$$x_{2^0(k)} = \frac{n_{2(k)}}{n_{1(k)} + n_{2(k)}} \quad (3.9)$$

Durch Einsetzen der Gleichungen (3.2) bis (3.8) in Gleichung (3.1) ergibt sich die eigentliche Auswerteformel für den k'ten Adsorptionsvorgang:

$$\frac{\Delta n_{2^0(k)}}{m_s} = \frac{(n_{1(k)} + n_{2(k)}) \cdot (x_{2^0(k)} - x_{2^1(k)})}{m_s} \quad (3.10)$$

mit den Termen:

$$n_{1(k)} = n_{1(k-1)} + V_a \left(\frac{g \cdot w_1}{M_1} - \frac{n_{1^1(k-1)}}{m_1/g_1} \right) \quad (3.11)$$

$$\Pi_2(k) = \Pi_2(k-1) + V_a \left(\frac{g \cdot W_2}{M_2} - \frac{\Pi_2^{(k-1)}}{m_1/g_i} \right) \quad (3.12)$$

Bei insgesamt j aufeinanderfolgenden Schritten gilt für die adsorbierte Menge nach Einstellung des j'ten Adsorptionsgleichgewichts:

$$\frac{\Pi_2^{\sigma(n)}}{m_s} = \sum_{k=1}^j \frac{\Delta_k \Pi_2^{\sigma(n)}}{m_s} \quad (3.13)$$

Zur Auswertung der Meßdaten nach diesem Formalismus wurde für die Messungen bei konstanter Temperatur und für die Messungen mit Temperaturvariation jeweils ein Basic Programm auf einem Commodore Rechner (CBM 3032) geschrieben /61/. Die graphische Darstellung der Isothermen erfolgte mit einem HP-Rechner mit dem von Deiters entwickelten Programm "KURVE".

3.10 Fehlerdiskussion

Die folgende Fehlerbetrachtung unterscheidet zwischen Fehlerquellen, die aus der Unsicherheit bei der Bestimmung der einzelnen Meßgrößen (Einwaagen, Gleichgewichtskonzentrationen etc.) resultieren und methodischen Fehlern, sowie Fehlerquellen, die sich aus den Eigenschaften der verwendeten Substanzen (Reinheiten) ergeben.

3.10.1 Meßfehler

Die spezifische stoffmengenreduzierte Grenzflächenüberschußmenge $n_2 \sigma'_{(n)} / m_s$ wird nach Gleichung (3.1) bestimmt. Die für die Auswertung und Fehlerbetrachtung relevanten Größen, die sich aus den Gleichungen (3.4), (3.5), (3.11) und (3.12) ergeben, sind im folgenden aufgeführt:

a) direkte Meßgrößen

m_s	Masse des Adsorbens
m_1	Lösungsmiteleinwaage
w_1, w_2	Massenbrüche der beiden Komponenten in der Stammlösung
$V_{a(k)}$	Austauschvolumen
$x_2^{(k)}$	Gleichgewichtsmolenbruch der Komponente 2 in der Lösung

b) Literaturdaten

M_1, M_2	Molmassen der beiden Komponenten
ρ_1	Massendichte des Lösungsmittels
ρ	Massendichte der Tensidlösung

c) zusammengesetzte Größen

$n_1^{(k-1)}$	Stoffmenge der Komponente 1 im Gesamtsystem nach dem letzten Austausch
$x_2^0^{(k)}$	Molenbruch der Komponente 2 in der Lösung nach dem k'ten Austausch, jedoch vor Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes
$n_1^{i(k-1)}$	Stoffmenge der Komponente i in der Bulk-Lösung nach dem letzten Adsorptionsgleichgewicht
$n_i^{(k)}$	Stoffmenge der Komponente i im Gesamtsystem nach dem k'ten Austausch

Die Bestimmung des mittleren absoluten Fehlers der Größe $\Delta n_2^{\sigma(n)}/m_s$ erfolgt durch Anwendung des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes auf Gleichung (3.1) /62/. Dabei ist der Fehler in m_s aufgrund der hohen Wägegenauigkeit so klein, daß er vernachlässigt werden kann. Für den mittleren absoluten Fehler in $\Delta n_2^{\sigma(n)}$ gilt:

$$\delta \Delta n_2^{\sigma(n)} = ((\delta n_1 \cdot \Delta x_2^1)^2 + (\delta n_2 \cdot \Delta x_2^1)^2 + (\delta x_2^0 \cdot n^0)^2 + (\delta x_2^1 \cdot n^0)^2)^{1/2} \quad (3.14)$$

Die mittleren Größenordnungen der direkten Meßgrößen und der zusammengesetzten Größen einer Meßreihe, sowie die absoluten Größtfehler δX sind in Tabelle (3.1) aufgelistet.

Der Fehler in den Dichten ρ und ρ_1 wird durch die Temperaturkonstanz des Luftthermostaten bestimmt. Bei einer maximalen Temperaturschwankung von $\delta T = \pm 0.3$ K ergibt sich für die Dichten eine Genauigkeit von $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ g cm⁻³. Die Unsicherheit in der Größe ρ_1 , die durch die Annahme gemacht wird, daß die Dichte der Lösung bei hohen Verdünnungen etwa der Dichte des Lösungsmittels entspricht, wird in Kapitel 3.10.2 noch genauer diskutiert.

Tabelle 3.1: Fehler der Meßgrößen

Größe	mittlere Größenordnung $\bar{X}$		absoluter Größtfehler δX	
m_s/g	2.9		$\pm 5 \cdot 10^{-4}$	
m_1/g	25		$\pm 5 \cdot 10^{-4}$	
V_a/cm^3	0.6		$\pm 2 \cdot 10^{-3}$	
$\rho, \rho_1/gcm^{-3}$	0.99		$\pm 1 \cdot 10^{-4}$	
	$C_{10}E_8 (C_{10}E_4)$	C_8E_4	$C_{10}E_8 (C_{10}E_4)$	C_8E_4
$w_1\%$	94.3	93.7	$\pm 3 \cdot 10^{-6}$	$\pm 5 \cdot 10^{-6}$
$w_2\%$	5.7	6.3	$\pm 3 \cdot 10^{-6}$	$\pm 5 \cdot 10^{-6}$
x_{2^1}	$3 \cdot 10^{-7}$ bis $120 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$ bis $200 \cdot 10^{-6}$	$\pm 4.3 \cdot 10^{-9}$	$\pm 3.0 \cdot 10^{-7}$
$n_{1(k-1)} / mol$	1.6818	1.3865	$\pm 7 \cdot 10^{-4}$	$\pm 6 \cdot 10^{-4}$
$n_{2(k-1)} / mol$	$2.6 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1.5 \cdot 10^{-6}$	$\pm 1.7 \cdot 10^{-7}$
$n_{1(k)} / mol$	1.6806	1.3850	$\pm 7 \cdot 10^{-4}$	$\pm 6 \cdot 10^{-4}$
$n_{2(k)} / mol$	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1.4 \cdot 10^{-6}$	$\pm 1.9 \cdot 10^{-6}$
$n_{2^1(k-1)} / mol$	0 bis $1 \cdot 10^{-5}$	0 bis $1.8 \cdot 10^{-4}$	$\pm 1 \cdot 10^{-7}$	$\pm 5 \cdot 10^{-7}$
$x_{2^0(k)}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$1.7 \cdot 10^{-4}$	$\pm 2.4 \cdot 10^{-7}$	$\pm 7.9 \cdot 10^{-7}$

Mit diesen Werten ergibt sich nach Gleichung (3.14) für die spezifische Grenzflächenüberschußmenge ein mittlerer absoluter Fehler $\delta \Delta n_{2^{\sigma(n)}}/m_s$ von $1.4 \cdot 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$ ($C_{10}E_8$, $C_{10}E_4$), bzw. $4.1 \cdot 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$ (C_8E_4). Der Fehler in der Größe $n_{2^{\sigma(n)}}/m_s$, die durch Aufsummieren der Inkremente $\Delta n_{2^{\sigma(n)}}$ gebildet wird (Gleichung(3.13)), wächst mit der Zahl der Gleichgewichtseinstellungen. Bei j Gleichgewichtseinstellungen

gen ist der mittlere absolute Fehler die Summe der j Einzelfehler. Bei den durchgeführten Messungen lag j bei durchschnittlich 8, so daß sich für den letzten Wert einer Meßreihe ein Fehler $\delta n_2^{\sigma(n)}/m_s$ von $\pm 1.12 \cdot 10^{-6}$ mol g⁻¹ (C₁₀E₈, C₁₀E₄), bzw. $3.28 \cdot 10^{-6}$ mol g⁻¹ (C₈E₄) ergibt.

Der Fehler in $\Delta n_2^{\sigma(n)}$ gemäß Gleichung (3.14) wird mit den Werten aus Tabelle 3.1 somit überwiegend durch die beiden folgenden Terme bestimmt:

$$\frac{\delta x_2^0(k) \cdot n^0(k)}{m_s} \quad \text{und} \quad \frac{\delta x_2^1(k) \cdot n^0(k)}{m_s}$$

Der Fehler $\delta x_2^0(k)$ wird am stärksten beeinflusst durch die Fehler $\delta x_2^1(k)$ und δV_a . Das bedeutet, daß der Gesamtfehler in $\Delta n_2^{\sigma(n)}/m_s$ im wesentlichen durch diese beiden Größen bestimmt wird.

Bei der Betrachtung der Isothermen macht sich ein Fehler in $n_2^{\sigma(n)}$ (Ordinatenabweichungen) am stärksten in den flachen Bereichen bemerkbar. In steilen Verläufen der Isothermen, wie z.B. in den steilen Anfangsbereichen und bei den steilen Anstiegen in der Nähe der Löslichkeitsgrenzen (C₁₀E₄, C₈E₄), machen sich vor allem die Abweichungen in x_2^1 (Abzissenabweichungen) bemerkbar. Die Fehlerabschätzungen nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz spiegeln nicht die wahren Streuungen der Messungen wider. Es sind noch andere Faktoren von Bedeutung, die im folgenden diskutiert werden.

3.10.2 Methodische und stoffspezifische Fehler

Das Fehlerfortpflanzungsgesetz berücksichtigt nur apparativ bedingte Meßungenauigkeiten. Quantitativ schwerer zu erfassen sind die methodischen Fehler und die stoffspezifischen Fehler. Hierzu gehören:

1. unvollständige Gleichgewichtseinstellung
2. Adsorption des Tensids an den Metallwänden im Kreislauf
3. die Dichte der Lösung entspricht nicht genau der Dichte des reinen Lösungsmittels
4. Langzeitdrift des Differentialrefraktometers
5. Verunreinigung der beiden Lösungskomponenten
6. Verunreinigung des Adsorptionsmittels

Die Dauer bis zur Gleichgewichtseinstellung kann durch wiederholte Bestimmung der Konzentration getestet werden. Änderte sich die Konzentration im Kreislauf innerhalb einer Stunde (das entspricht einer 9maligen Umwälzung der Lösung im Kreislauf) um weniger als $\Delta x_2^1 = \pm 3 \cdot 10^{-4}$ (CaE_4), bzw. $\pm 6 \cdot 10^{-4}$ (C_{10}E_3 , C_{10}E_4), was einer Abweichung innerhalb der Meßgenauigkeit entspricht, so wurde die vollständige Gleichgewichtseinstellung angenommen.

Eine Adsorption des Tensids an den Metalloberflächen der Umlaufapparatur kann vernachlässigt werden, da die Metalloberfläche der Apparatur (ca. 0.04 m^2) im Vergleich zur Oberfläche des Adsorptionsmittels (ca. 210 m^2) verschwindend klein ist.

Für die verwendeten nichtionischen Tenside sind keine

Literaturdaten über die Dichten der Reinstoffe oder der binären Lösungen mit Wasser bekannt. Um einen Eindruck zu gewinnen über den Unterschied zwischen der Dichte der Stammlösung im Vergleich zur Dichte des reinen Lösungsmittels wurde am Beispiel einer binären C_{10}E_8 - H_2O -Stammlösung ($x_2^1 = 2.099 \cdot 10^{-3}$) die Dichte mit Hilfe eines Siegeschwingers ermittelt:

$$\begin{aligned} \rho(\text{C}_{10}\text{E}_8, \text{aq.}, 303.15 \text{ K}) &= 0.998 \pm 0.001 \text{ g cm}^{-3} / 63/ \\ \rho(\text{H}_2\text{O}, 303.15 \text{ K}) &= 0.995 \pm 0.001 \text{ g cm}^{-3} / 63/ \end{aligned}$$

Wird eine Abweichung von $\Delta \rho = \pm 0.003 \text{ g cm}^{-3}$ in den Dichten bei der Anwendung des Fehlerfortpflanzungsgesetzes berücksichtigt, so erhöht sich der Fehler um $0.4 \cdot 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$ bzw. $1.4 \cdot 10^{-7} \text{ mol g}^{-1}$, und es ergeben sich nun folgende Fehler:

$$\begin{aligned} \delta n_2^{\sigma(n)} / m_s &= \pm 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ mol g}^{-1} (\text{C}_{10}\text{E}_8, \text{C}_{12}\text{E}_8) \\ \delta n_2^{\sigma(n)} / m_s &= \pm 5.5 \cdot 10^{-7} \text{ mol g}^{-1} (\text{C}_8\text{E}_4) \end{aligned}$$

Bei der Fehlerabschätzung zur Bestimmung des mittleren absoluten Fehlers in $\delta n_2^{\sigma(n)}$ wurde als Fehler für die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration mit dem Differentialrefraktometer die Unsicherheit bei der momentanen Bestimmung der Konzentration einbezogen. Quantitativ nicht zu erfassen sind die Unsicherheiten, die durch eine Langzeitabweichung des Refraktometers auftreten können. In Vorexperimenten wurde die Grundlinie des Refraktometers über einen Zeitraum von einer Woche beobachtet, was der mittleren Dauer einer Meßreihe entspricht. Für die Geräteempfindlichkeit, bei der die Systeme C_{10}E_8 /Wasser und C_{12}E_8 /Wasser verwendet wurden, kann mit einer Langzeitdrift von $\pm 2 \text{ mV}$ gerechnet werden, was entspricht einer Unsicherheit von $\delta x_2^1 = \pm 6 \cdot 10^{-7}$. Für die

Geräteempfindlichkeit, bei der das CaE_4 System vermessen wurde, kann mit einer Langzeitdrift von $\pm 1 \text{ mV}$ gerechnet werden, entsprechend einer Unsicherheit von $\delta x_2' = \pm 3 \cdot 10^{-4}$. Da die Abweichungen unregelmäßig auftreten, können diese gerätebedingten Fehler nicht in der Fehlerbetrachtung berücksichtigt werden.

Die Überprüfung der Reinheit des verwendeten Wassers erfolgte mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen. Die aufgrund dieser Meßmethode erzielte Reinheit des Wassers (Kapitel 4.1) war vergleichbar mit denen anderer Autoren [19, 64, 65]. Die Leitfähigkeitsmessung erfaßt jedoch nicht eventuell vorhandene organische Verunreinigungen des Wassers. Das Risiko einer organischen Verunreinigung wurde jedoch dadurch herabgesetzt, daß bei der Destillation als erste Stufe Leitungswasser eingesetzt wurde und nicht das mit organischen Stoffen angereicherte deionisierte Wasser.

Verunreinigungen der eingesetzten Tenside können weitgehend ausgeschlossen werden, da die Hersteller einen Reinheitsgrad von $>99\%$ angeben und die Proben sehr schonend aufbewahrt wurden (Kapitel 4.1). Ein mögliches Problem stellt jedoch die Beständigkeit der Tenside innerhalb der Umlaufapparatur dar. Es ist nicht bekannt, inwieweit die Tenside im Kontakt mit dem Adsorptionsmittel und den Metalloberflächen der Apparatur in wäßrigen Lösungen bei erhöhter Temperatur beständig sind. Die Umlaufapparatur besteht zum größten Teil aus Edelstahl. Einige Verbindungsstellen enthalten jedoch Silberlot, wodurch dort elektrochemische Elemente entstehen, die zur Korrosion führen können. Es ist keine Aussage darüber möglich, inwieweit eine Korrosion an diesen Stellen der Apparatur zu Fehlern bei der Bestimmung von $n_2 \sigma^{(n)}$

führen. Die Oberfläche des Adsorbens könnte durch in der Flüssigkeit gelöste Korrosionsverunreinigungen belegt werden und somit die Adsorption des Tensids herabsetzen. Außerdem läßt sich nicht abschätzen, inwieweit diese Verunreinigungen den Brechungsindex der Lösung verändern.

4 Durchgeführte Messungen und Ergebnisse

4.1 Verwendete Substanzen

Als Adsorbens diente ein Ruß der Firma Cabot Corporation mit der Bezeichnung Vulcan 3 (Code 5786). Dieser Ruß wurde von der Firma SIGRI - Elektrographit GmbH, Meitingen, bei 2800°C vier Stunden unter Argon - Schutzgasatmosphäre graphitiert und trägt nun die Bezeichnung Vulcan3-G (V3G). Der so erhaltene Graphit liegt in Form von Agglomeraten vor. Die Pellets besitzen einen Durchmesser von 0.5 - 1.5 mm. Zur weiteren Reinigung wurde der graphitierte Ruß in einem Soxhlet-Extraktor mit bidestilliertem Wasser gewaschen und anschließend in einer Vakuumapparatur bei 400°C bis zu einem Restdruck von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr ausgeheizt. Die spezifische Oberfläche des V3G beträgt $68 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, die Dichte 1.9 g cm^{-3} /66/. Vulcan3-G ist Modellsubstanz für eine homogene hydrophobe Oberfläche.

Die verwendeten nichtionischen Tenside waren Fettalkoholpolyglykolether der allgemeinen Form $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m\text{OH}$, abgekürzt C_nE_m . In Tabelle (4.1) sind die Bezugsquellen und die angegebenen Reinheiten aufgeführt.

Tabelle (4.1): Tenside

Substanz	Hersteller	Reinheit
C_8E_4	Bachem, Schweiz	> 99% (GC)
C_{10}E_4	Henkel	> 99% (GC)
C_{10}E_8	Nikko, Japan	> 99% (GC)

Tabelle 4.2 : Eigenschaften der Tenside; n_D : Brechungsindex; cmc: kritische Mizellbildungskonzentration; T_c untere kritische Entmischungstemperatur*; w_c : untere Entmischungskonzentration (Massenbruch); Smp : Schmelztemperatur

Tensid	$C_{10}E_8$	$C_{10}E_4$	C_8E_4
n_D	1.4534** (303.15K)	1.4488** (298.15K)	1.4469** (298.15K)
$\frac{cmc}{mol\,dm^{-3}}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$ (293.15K) /12/ $9.3 \cdot 10^{-4}$ (303.15K) /12/ $7.6 \cdot 10^{-4}$ (313.15K) /67/	$6.4 \cdot 10^{-4}$ (289.15K) /9/	$7.2 \cdot 10^{-3}$ (298.15K) /28/ vgl. auch Abb. 4.8
$\frac{T_c}{K}$	358.15 /18/	293.71 /19/ 293.05 /63/ ($w_c = 0.0225$)	312.75 /68/ ($w_c = 0.069$) 312.85 /69/ ($w_c = 0.07$) 313.45 /10/ ($w_c = 0.07$) 316.15 /15/
$\frac{Smp}{K}$	299.45 /70/	284.15 /70/	<285

* Abweichende Werte für T_c sind auf unterschiedliche Reinheitsgrade der Tenside zurückzuführen

** Eigene Messung mit Abbe-Refraktometer

Die Tenside wurden unter N_2 -Atmosphäre bei $5^\circ C$ aufbewahrt. Die für diese Arbeit interessanten Stoffdaten sind in Tabelle (4.2) aufgeführt

Zur Gewinnung genügend reinen Wassers wurde Leitungswasser in einer Destillationsapparatur aus Quarz in zwei Stufen gereinigt. Die elektrische Leitfähigkeit des so gewonnenen Wassers lag routinemäßig unter $1.4 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} cm^{-1}$.

4.2 Kalibrierung des Differentialrefraktometers

Zur Bestimmung der Beziehung zwischen Konzentration und Brechungsindexdifferenz, gemessen in Millivolt, wurde für jedes Tensid-Wasser-System jeweils eine Eichkurve aufgenommen. Dazu wurde das Differentialrefraktometer von der Umlaufapparatur abgekoppelt. Mit einer Spritze wurden dann genau eingewogene Tensid-Wasser-Lösungen in die Meßzelle des Differentialrefraktometers gegeben.

Für die benutzten Konzentrationen genügte es, mit Wasser als Referenzflüssigkeit zu arbeiten. Um einen genügend großen Meßbereich überstreichen zu können, wurde der Meßlichtstrahl bei entsprechenden höheren Konzentrationen mit dem "Nullglas" des Gerätes jeweils nachjustiert.

In Abbildung A4.1 bis A4.3 im Anhang sind die Eichkurven der drei Tensid-Wasser-Systeme dargestellt. Die Meßwerte sind in den Tabellen A4.1 - A4.3 im Anhang aufgelistet. Für alle drei Eichkurven wurde folgende Ausgleichsfunktion benutzt:

$$x_2^1 = U(a + U(b + U(c + Ud)))$$

x_2^1 = Molenbruch der Komponente 2 in der Lösung

U = gemessenen Spannung in mV

a, b, c, d = Parameter der Ausgleichsfunktion

In Tabelle A4.4 im Anhang sind die erstellten Parameter, sowie die Fehlernormen aufgeführt.

4.3 Das System $C_{10}E_8/H_2O/V3G$

Das System $C_{10}E_8/H_2O/V3G$ wurde bei 303 K und bei 323 K vermessen. Die untere kritische Entmischungstemperatur des binären Systems $C_{10}E_8/H_2O$ liegt bei 358 K /18/, so daß die vermessenen Isothermen beide deutlich unterhalb von T_c liegen. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden jeweils 3 bzw. 4 einzelne Meßreihen bei konstanter Temperatur durchgeführt. Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit erfolgte bei diesem System in getrennten Experimenten. In Abbildung 4.1 sind die Adsorptionsisothermen graphisch dargestellt. Die zugehörigen Daten sind in den Tabellen A.4.5 und A.4.6 im Anhang dokumentiert.

Bei beiden Temperaturen wurde bis zu einem Molenbruch $x_2^1 = 2.2 \cdot 10^{-5}$ gemessen. Die Isothermen wurden bis knapp oberhalb der cmc untersucht. Der Literaturwert der cmc für 303 K /12/ ist in Abbildung 4.1 eingetragen. Für 323 K ist kein Literaturwert bekannt. Dieser sollte jedoch etwas geringer sein, da bei diesen Tensiden die cmc mit steigender Temperatur abnimmt. Beide Isothermen weisen eine steile Anfangssteigung auf. Im Bereich der cmc wird ein Plateau erreicht. Das Plateau für die 303 K Isotherme entspricht einer Grenzflächenüberschußkonzentration $n_2^{\sigma(n)}$ von $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ und für die 323 K Isotherme von $1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$.

Auffallend ist die Temperaturabhängigkeit der Adsorption im vermessenen Konzentrationsbereich. Bis zu einem Molenbruch von $0.4 \cdot 10^{-5}$ nimmt die Adsorption mit steigender Temperatur ab: die 323 K Isotherme liegt in diesem Konzentrationsbereich unterhalb der 303 K Isotherme.

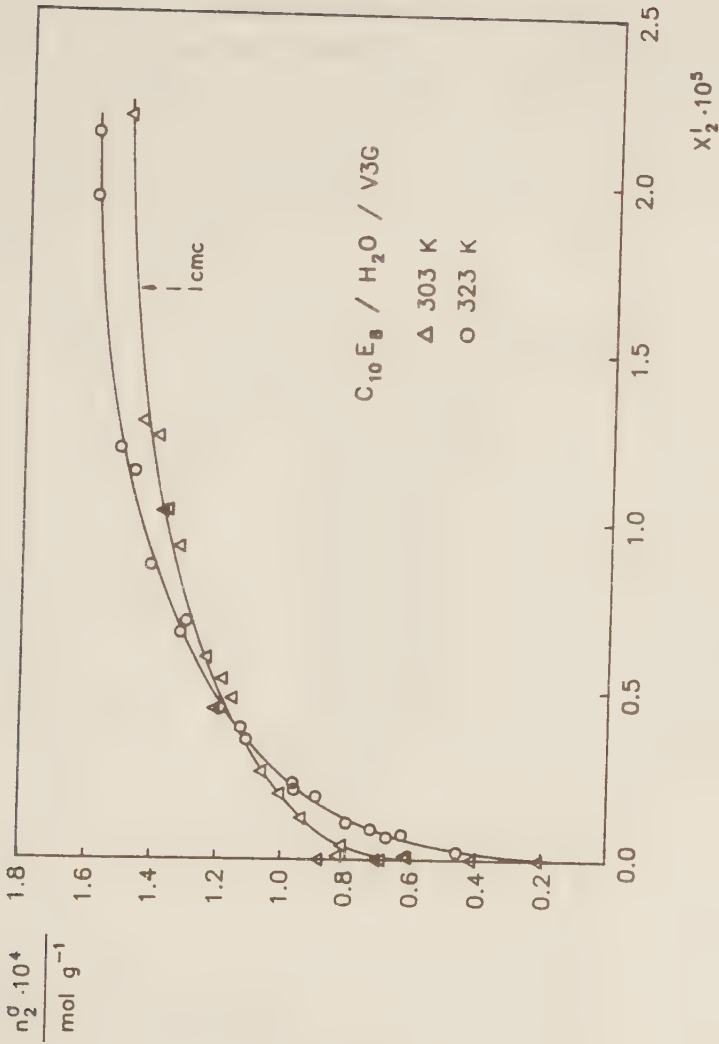


Abbildung 4.1: Adsorptionsisothermen des Systems $\text{C}_{10}\text{E}_8/\text{H}_2\text{O}/\text{V3G}$
 cmc: kritische Mizellbildungskonzentration bei 303 K

Bei einem Molenbruch von $x_2^1 = 0.49 \cdot 10^{-5}$ überschneiden sich die beiden Isothermen bei einem Grenzflächenüberschuß von circa $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ und das Temperaturverhalten kehrt sich um. Die Isotherme der höheren Temperatur liegt dann oberhalb der Isothermen der niedrigeren Temperatur.

4.4 Das System $C_{10}E_4/H_2O/V3G$

In der vorliegenden Arbeit wurden Adsorptionsisothermen bei Temperaturen zwischen 288 und 323 K und Molenbrüchen x_2^1 bis $3.2 \cdot 10^{-5}$, das entspricht etwa einem Massenbruch w_2 bis $5 \cdot 10^{-4}$, vermessen. Der vermessene Konzentrationsbereich der Isothermen soll zunächst mit dem Phasendiagramm des binären $C_{10}E_4/H_2O$ Systems verglichen werden. Abbildung 4.2 zeigt einen Ausschnitt des Phasendiagramms (vgl. auch Abb. 1.3).

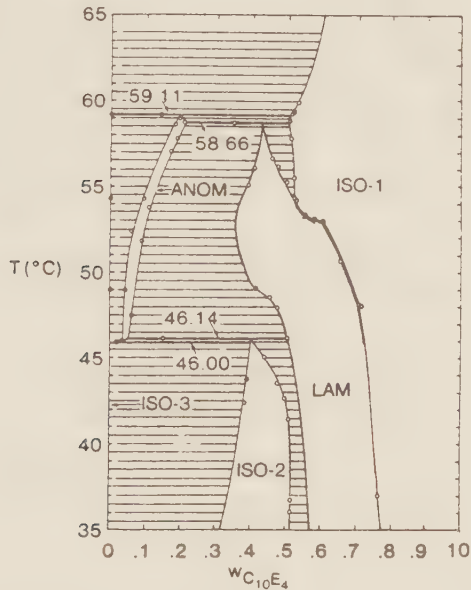


Abbildung 4.2: Ausschnitt aus der oberen Mischungslücke des Systems $C_{10}E_4/H_2O$ (aus Lang et al. /19/),
Bezeichnungen: vgl. Kap. 1.1

Der sehr niedrige Konzentrationsbereich des Phasendiagramms ist bisher nicht sehr detailliert untersucht worden. Auch der Verlauf der cmc - Kurve in diesem Konzentrationsbereich im Vergleich zur Koexistenzkurve der oberen Mischungslücke ist wenig untersucht. In Abbildung 4.3 ist der untere Bereich der oberen Mischungslücke im Temperaturbereich $T = 293.65$ bis 294.65 K und Massenbrüchen w_2 bis 0.07 dargestellt.

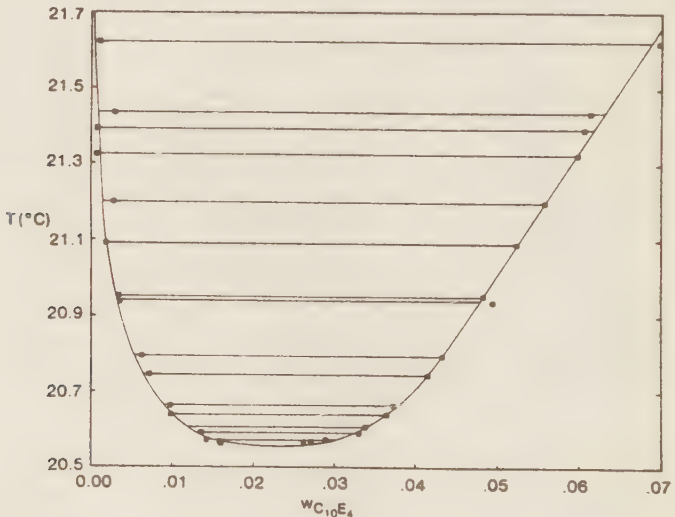


Abbildung 4.3: Phasendiagramm des Systems $C_{10}E_4/H_2O$ im Bereich $T = 20.5$ bis 21.7°C und w_2 bis 0.07 , (aus Lang et al. /19/)

Abbildung 4.4 gibt einen Eindruck über die Lage des in der vorliegenden Arbeit vermessenen Temperatur- und Konzentrationsbereiches der Isothermen im Vergleich zur Lage der oberen Mischungslücke und zur cmc bei $T = 289$ K. Aus der halb-logarithmischen Darstellung wird deutlich, daß die Messungen

sich bis zu Konzentrationen erstreckten, die etwa $1/30$ der kritischen Entmischungskonzentration w_{2c} entsprechen.

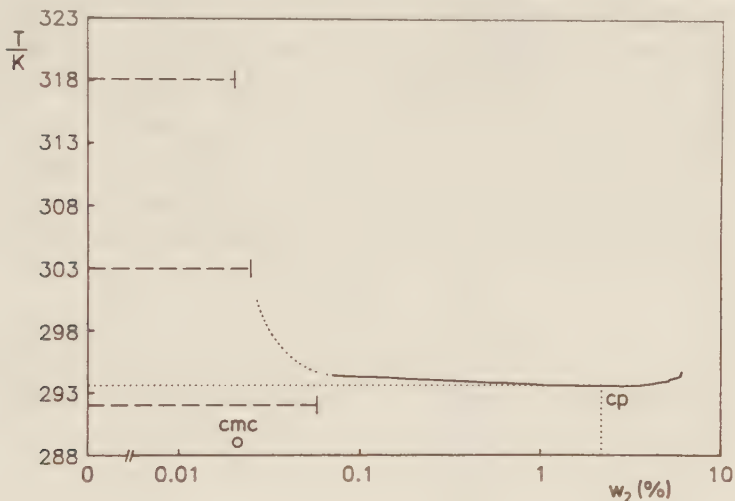


Abbildung 4.4: Vermessener Bereich im Vergleich zur Lage des Phasendiagramms (Daten aus Lang et al. /19/)
 ---: vermessener Bereich der Isothermen
 c_c : unterer kritischer Entmischungspunkt
 cmc: kritische Mizellbildungskonzentration bei 289 K /9/

Bei der Messung der Isothermen des Systems $C_{10}E_4/H_2O/V3G$ wurde mit 291 K zunächst eine Temperatur, die ca. 2.5 K unter der kritischen Entmischungstemperatur lag, ausgewählt. Es wurde ein ähnlicher Isothermenverlauf erwartet, wie bei dem System $C_{10}E_8/H_2O/V3G$ (steiler Anfangsbereich, Erreichen eines Plateauwertes). Es wurden zwei getrennte Meßreihen bei $T = 291$ K durchgeführt, die in Abbildung 4.5 dargestellt

sind. Die zugehörigen experimentellen Daten sind in den Tabellen A4.7 und A4.8 im Anhang zu finden.

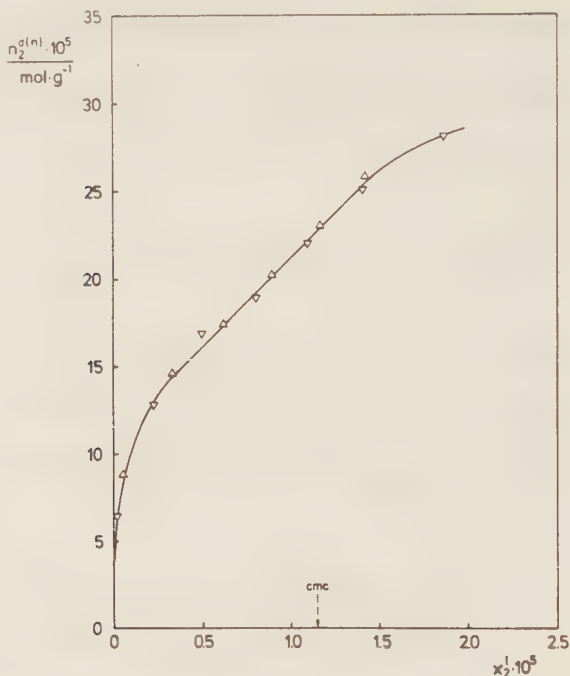


Abbildung 4.5: Adsorptionsisotherme von $\text{C}_{10}\text{E}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{V3G}$ bei 291 K; unterschiedliche Symbole kennzeichnen unterschiedliche Meßreihen

Es wurde der Molenbruchbereich x_2^1 bis $1.85 \cdot 10^{-3}$ vermessen. Die Isotherme besitzt eine steile Angangssteigung bis $x_2^1 = 0.3 \cdot 10^{-3}$, um dann etwas flacher zu werden. Die cmc des Systems $\text{C}_{10}\text{E}_4/\text{H}_2\text{O}$ wird in der Literatur nur für 289 K angegeben: $\text{cmc}^{289} = 6.4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, das entspricht etwa einem Molenbruch $x_2^1 = 1.15 \cdot 10^{-3}$. Da die cmc im allgemeinen mit der Temperatur abnimmt, sollte der entsprechende Wert

für 291 K etwas niedriger liegen. Das bedeutet, daß die Isothermen auf alle Fälle bis oberhalb der cmc vermessen wurden. Betrachtet man den Verlauf der Isothermen rein qualitativ, so zeigt sich, daß im vermessenen Konzentrationsbereich kein Plateau erreicht wird. Höhere Konzentrationen konnten jedoch mit dieser Meßmethode (Variation der Konzentration bei einer konstanten Temperatur) nicht vermessen werden, da die Tensidlösung das pelletierte V3G suspendierte, so daß die 5 μ m Fritten der Säule verstopften und eine weitere Förderung der Lösung im Kreislauf unmöglich war.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden Meßreihen bei $T = 303$ K durchgeführt, also bei einer Temperatur oberhalb der unteren kritischen Entmischungstemperatur T_c . Es wurde ein Molenbruchbereich x_2^1 bis $1.35 \cdot 10^{-2}$ ($> \text{cmc}$) vermessen. Die Isotherme ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Die experimentellen Daten sind in den Tabellen A4.9 und A4.10 im Anhang aufgelistet. Die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen unterschiedliche Meßreihen. Betrachtet man eine einzelne Meßreihe, so zeigt sich eine deutliche Tendenz im Verlauf der Isotherme. Auf eine steile Anfangssteigung folgt ein etwas flacherer Bereich, der in einem sehr steilen Anstieg der Isotherme mündet. Dieser sehr steile Anstieg bei höheren Konzentrationen wurde auch bei anderen Systemen mit begrenzter Mischbarkeit gefunden (vgl. Kapitel 1.2) und ist der Annäherung an die Löslichkeitsgrenze zuzuschreiben.

Vergleicht man den Verlauf der 4 getrennten Meßreihen untereinander, so sind im steilen Anfangsbereich sehr gute Übereinstimmungen festzustellen, in dem etwas flacheren Bereich beginnen die Meßwerte der Meßreihen jedoch zu diver-

gieren, so daß die steilen Äste der Isothermen schließlich um $\Delta x_2^1 = 0.5 \cdot 10^{-5}$ voneinander abweichen. Diese relativ große Abweichung der Meßwerte untereinander kann nur mit einer Zersetzung oder Verunreinigung des Tensids in der wäßrigen Umgebung der Metallapparatur gedeutet werden, sowie mit einer unkontrollierten Drift des Refraktometers (vgl. Kapitel 3.10).

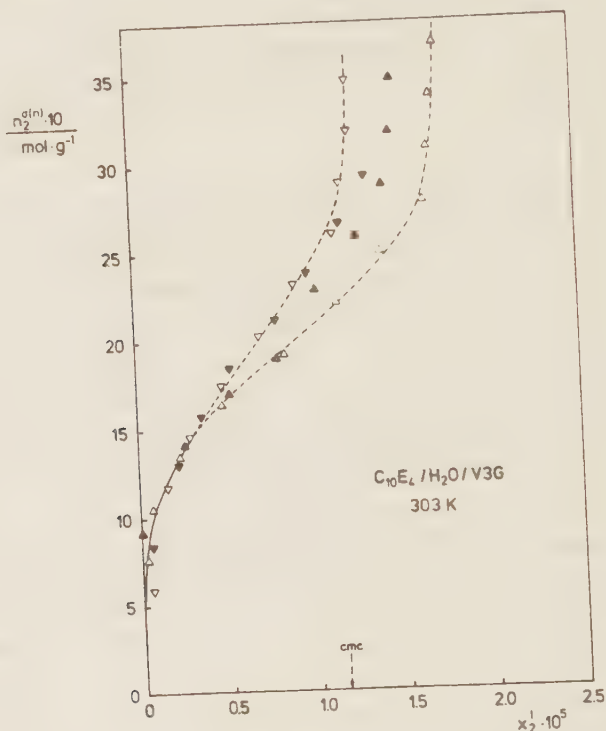


Abbildung 4.6: Adsorptionsisotherme des Systems $C_{10}E_4/H_2O/V3G$ bei $T = 303 \text{ K}$; Ergebnisse der Einzelmessungen; die unterschiedlichen Symbole kennzeichnen unterschiedliche Meßreihen

Dennoch sollte im folgenden das Temperaturverhalten der

Adsorption dieses Tensid-Systems untersucht werden. Um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen, wurde das Meßprinzip geändert. Bisher wurde bei konstanter Temperatur jeweils eine Meßreihe durchgeführt und in Wiederholungsmeßreihen mit variierten Konzentrationen die Reproduzierbarkeit geprüft. Wegen der hohen Streuung der Meßwerte würden Details der Temperaturabhängigkeit der Adsorption durch die Streuung der Meßwerte verdeckt.

Im folgenden wurde bei einer Meßreihe nach jedem Gleichgewicht ein Temperaturprogramm durchgeführt. Dazu wurde der Flüssigkeitsaustausch und somit die Konzentrationserhöhung jeweils bei der niedrigsten Temperatur durchgeführt. Nach der Temperaturerhöhung dauerte die Gleichgewichtseinstellung circa 2 Stunden, bis dann die nachsthöhere Temperatur eingestellt werden konnte. Nachdem der Gleichgewichtswert der höchsten Temperatur ermittelt war, wurde wieder die niedrigste Temperatur eingestellt und dieser Gleichgewichtswert ein zweitesmal überprüft. Die Kontrolle ergab jeweils wieder denselben Gleichgewichtswert. Da die Temperaturvariation nur in der Meßzelle erfolgte, und die übrige Apparatur auf konstanter Temperatur (293 K) blieb, wurde die Flüssigkeit vor dem Eintritt in die Säule vortemperiert. Die nach diesem Meßverfahren gewonnenen Isothermen sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die zugehörigen experimentellen Daten sind in den Tabellen A4.11 und A4.12 zu finden.

Es wurden Isothermen bei 292, 303 und 318 K bestimmt. Die 292 K Isotherme wurde bis zu einem Molenbruch von $x_2^1 = 3.2 \cdot 10^{-5}$ vermessen. Ein Vergleich dieser Isotherme mit der bei konstanter Temperatur vermessenen 291 K Isotherme zeigt, daß die Isothermen im Anfangsbereich innerhalb der Streu-

breite der Meßwerte deckungsgleich sind. Ab einer Konzentration von $x_2^1 = 0.8 \cdot 10^{-5}$ divergieren die beiden Isothermen. Wegen der größeren Streuung der Meßwerte bei höheren Konzentrationen (vgl. 303 K Isotherme bei konstanter Temperatur), ist allerdings keine Aussage darüber zu machen, ob diese Divergenz ein Temperaturverhalten andeutet, oder ob es sich um eine Streuung der Meßwerte handelt.

Die 303 K Isotherme wurde bis zu einem Molenbruch von $x_2^1 = 1.35 \cdot 10^{-5}$ vermessen. Betrachtet man den Verlauf der Isothermen, so bestätigt sich die bei den 303 K Einzelmeßreihen gefundene Tendenz. Auf einen steilen Anstieg folgt ein etwas flacherer Bereich, der in einen steilen Anstieg mündet. Dieser steile Anstieg der Isothermen kann mit der Annäherung an die Löslichkeitsgrenze gedeutet werden.

Die 318 K Isotherme wurde bis zu einem Molenbruch von $x_2^1 = 1.25 \cdot 10^{-5}$ vermessen. Auch diese Isotherme beginnt mit einem steilen Anstieg, wird dann flacher und geht dann wieder in einen sehr steilen Bereich über, der eine starke Zunahme des Grenzflächenüberschusses bei Annäherung an die Löslichkeitsgrenze signalisiert. Bei der 318 K Isotherme tritt dieser steile Anstieg bei niedrigeren Konzentrationen auf, als bei der 303 K Isotherme. Dies steht im Einklang mit dem Phasendiagramm des $C_{10}E_4/H_2O$ Systems (vgl. Abb. 1.3, 4.3). Geht man von einer geschlossenen oberen Mischungslücke aus, so befindet man sich bei $T = 318$ K sicherlich noch in dem Bereich der Entmischungskurve, in dem die Löslichkeit mit steigender Temperatur abnimmt.

Vergleicht man die vermessenen Isothermen dieses Systems genauer, so deutet sich an, daß sich das Temperaturverhalten

bei steigenden Konzentrationen umdreht, wie es auch bei dem System $C_{10}E_8/H_2O/V3G$ beobachtet wurde. Bis zu einer Konzentration von $x_2^1 = 0.3 \cdot 10^{-5}$ nimmt die Adsorption mit steigender Temperatur ab. Oberhalb dieser Konzentration nimmt die Adsorption mit steigender Temperatur zu.

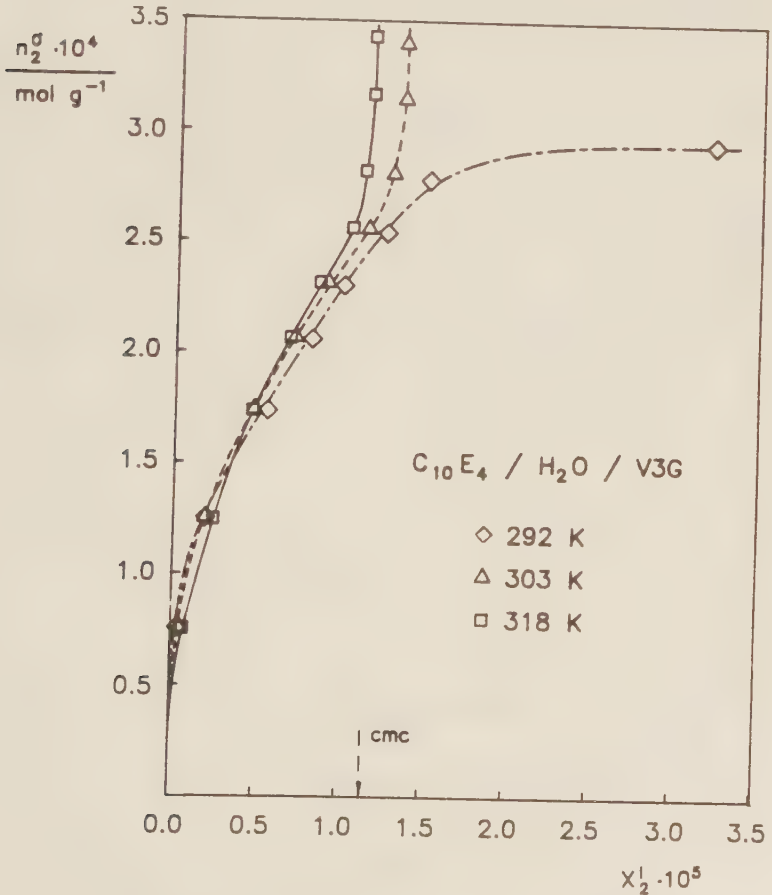


Abbildung 4.7: Adsorptionsisothermen des Systems $C_{10}E_4/H_2O/V3G$
cmc: kritische Mizellbildungskonzentration bei 289 K

4.5 Das System $C_8E_4/H_2O/V3G$

Das System $C_8E_4/H_2O/V3G$ wurde bei 293 K, 303 K, 318 K und bei 328 K vermessen. Die Bestimmung der Isothermen erfolgte bei diesem System über ein Temperaturprogramm. Die Vorgehensweise entsprach dabei den Messungen des Systems $C_{10}E_4/H_2O/V3G$ (Kapitel 4.4).

Das binäre System C_8E_4/H_2O ist ein System mit begrenzter Mischbarkeit. Die untere kritische Entmischungstemperatur T_c wird in der Literatur zwischen 312 und 316 K angegeben, wobei die Unterschiede in T_c auf unterschiedliche Reinheitsgrade der Tenside zurückzuführen sind. Von den in dieser Arbeit vermessenen Isothermen dieses Systems liegen also zwei Isothermen unterhalb T_c und zwei Isothermen oberhalb T_c . In Abbildung 4.8 ist der vermessene Temperatur- und Konzentrationsbereich der Isothermen im Vergleich zur Lage der oberen kritischen Entmischungskurve dargestellt.

Die vermessenen Isothermen sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Die zugehörigen experimentellen Daten sind in den Tabellen A4.13 und A4.14 im Anhang aufgelistet.

Alle vier Isothermen zeigen eine große Anfangssteigung. Bis zu einer Überschussmenge $n_2^{\sigma(n)} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ und einem Molenbruch von $x_2^1 = 0.5 \cdot 10^{-5}$ erweisen sich die Isothermen dabei als praktisch deckungsgleich. Oberhalb einer Konzentration von $x_2^1 = 0.5 \cdot 10^{-5}$ splitten die Isothermen dann auf. Es zeigt sich nun eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Adsorption. Die Grenzflächenüberschußkonzentration $n_2^{\sigma(n)}$ nimmt mit steigender Temperatur zu.

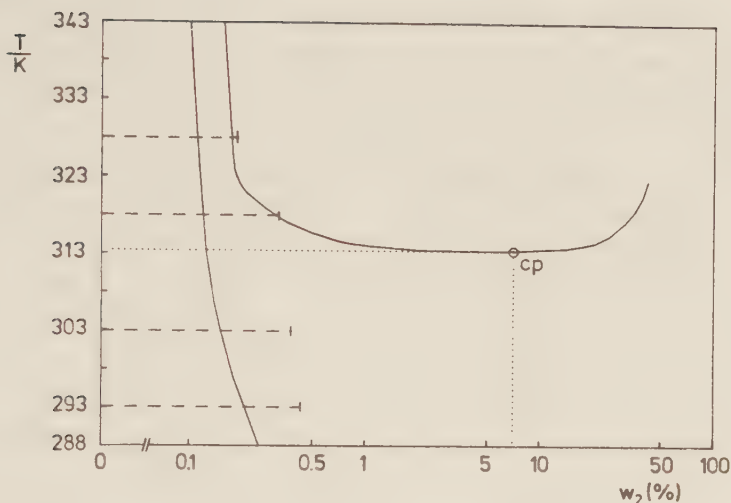


Abbildung 4.8: Temperatur- und Konzentrationsbereich der Isothermen im Vergleich zur oberen Mischungslücke, (Daten aus Corti et al. /10/)

Die unterhalb von T_c vermessenen Isothermen (293 K, 303 K) erreichen bei ca. $x_2^1 = 25 \cdot 10^{-5}$ ein Plateau. Die kritische Mizellbildungskonzentration bei 298 K wird in der Literatur mit $7.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ angegeben, das entspricht einem Molenbruch von etwa $13 \cdot 10^{-5}$. Die Markierung der cmc in Abbildung 4.9 zeigt, daß das Plateau der beiden Isothermen erst oberhalb der cmc erreicht wird. Die 328 K Isotherme weist bei $x_2^1 = 11.2 \cdot 10^{-5}$ einen starken Anstieg der adsorbierten Menge auf, so daß die Isotherme hier fast senkrecht verläuft. Die 318 K Isotherme erreicht im vermessenen Konzentrationsbereich weder ein Plateau, noch erfolgt ein sehr starker Anstieg der adsorbierten Menge wie bei der 328 K Isotherme. Geht man davon aus, daß der steile Anstieg der 328 K Isotherme mit der Annäherung an die Löslichkeitsgrenze

zu erklären ist, so ist bei der 318 K Isotherme die Löslichkeitsgrenze im vermessenen Konzentrationsbereich wahrscheinlich noch nicht erreicht.

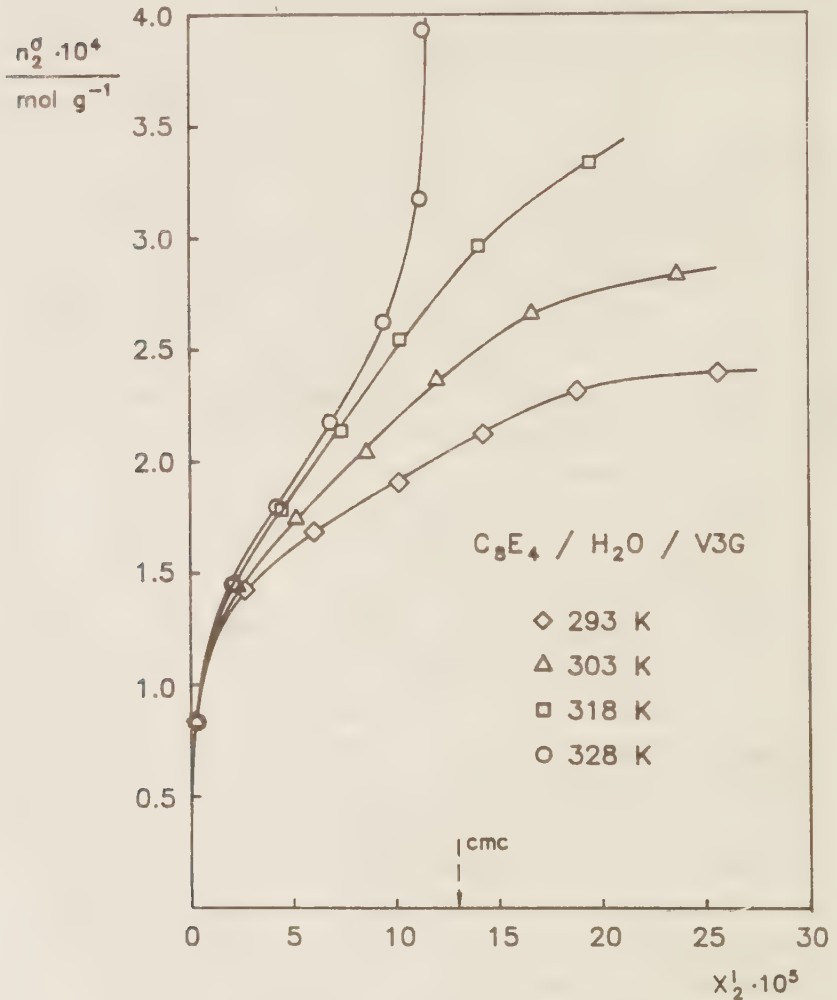


Abbildung 4.9: Adsorptionsisothermen des Systems $C_6E_4/H_2O/V3G$
cmc: kritische Mizellbildungskonzentration bei 298 K

5 Diskussion

Betrachtet man die vermessenen Isothermen jeweils mit Hinblick auf die Lage der unteren kritischen Entmischungstemperatur T_c , bzw. den Verlauf der oberen Mischungslücke des betreffenden Systems, so können die Isothermen nach gemeinsamen Gesichtspunkten interpretiert werden. Bei Temperaturen unterhalb von T_c sind die Isothermen Langmuir - artig (L2 - Typ nach der Klassifizierung von Giles /30/), d.h. die Isothermen erreichen nach einem steilen Anfangsbereich einen sehr flachen Bereich. Bei Temperaturen oberhalb von T_c sind die Isothermen vom L3 - Typ, d.h. sie besitzen nach einem steilen Anfangsbereich und einem darauf folgenden etwas flacheren Bereich, bei Annäherung an die Mischungslücke einen zweiten sehr steilen Anstieg. Da die Löslichkeit der Tenside in Wasser im untersuchten Temperaturbereich mit steigender Temperatur abnimmt, sind die steilen Anstiege der Adsorptionsisothermen bei höheren Temperaturen zu niedrigeren Konzentrationen verschoben.

Bei niedrigen Bedeckungsgraden der Oberfläche spielen bei der Adsorption vor allem Adsorbens - Adsorbat - Wechselwirkungen eine Rolle, während bei höheren Bedeckungsgraden Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Lösungsmittel zunehmend die Adsorption beeinflussen. Dies äußert sich in unterschiedlichen Adsorptionseenthalpien (Austauschenthalpie Wasser gegen Tensid) bei niedrigen Bedeckungsgraden einerseits und hohen Bedeckungsgraden andererseits. Während die Adsorption bei niedrigen Bedeckungsgraden exotherm verläuft, ist sie bei höheren endotherm oder zumindest weniger stark exotherm /28, 29, 36, 71,/. Abbildung 5.1a zeigt dies am Beispiel des $C_{12}E_4$. Die Abbildung zeigt eine Auftragung

der integralen Austauschenthalpie $\Delta_{12}H$ gegen die adsorbierte Menge Γ_2 bei 298 K.* Die Darstellung ergibt sich aus der Kombination der 298 K Austauschenthalpieisotherme /71/ mit der 298 K - Adsorptionsisotherme. Die 298 K Adsorptionsisotherme wurde dazu durch Interpolation aus den in dieser Arbeit vermessenen 293 und 303 K - Isothermen gewonnen (Abb. 5.1b, Tab. A5.1 im Anhang). Aus Abbildung 5.1a geht hervor, daß die Adsorption des C_6E_4 zunächst stark exotherm verläuft (maximale integrale Austauschenthalpie $\Delta_{12}H = -46 \text{ kJ mol}^{-2}$), um dann endotherm** zu werden und schließlich bei einer adsorbierten Menge von ca. $3.5 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2}$ athermisch zu werden. Entsprechende kalorimetrische Messungen für die in dieser Arbeit auch vermessenen Tenside $C_{10}E_4$ und $C_{10}E_6$ liegen noch nicht vor. Austauschenthalpiemessungen an C_3E_1 , C_4E_2 , C_4E_3 und C_6E_3 /71/ zeigen jedoch, daß auch bei diesen Tensiden die Adsorptionsvorgänge bei niedrigen Bulk - Konzentrationen exotherm verlaufen, um dann endotherm zu werden. Dieser Wechsel von endotherm zu exotherm wird umso deutlicher, je länger die Ethoxykette ist. Die endothermen Beiträge der Adsorptionseenthalpie können mit den auftretenden Dehydratationseffekten gedeutet werden. Bei längeren Ethoxyketten müssen mehr Wassermoleküle für die Adsorption abgespalten werden. Bei höheren Bedeckungsgraden (oberhalb einer Monoschicht) muß sowohl die der Lösung zugewandte Seite des bereits adsorbierten Tensidmoleküls dehydratisiert werden, als auch das neu adsorbierte Tensidmolekül.

* Für den Fall sehr verdünnter Lösungen und gleichzeitig starker präferentieller Adsorption von Komponente 2 ist der Grenzflächenüberschuß näherungsweise gleich der Menge an Komponente 2 in der adsorbierten Schicht: $\Gamma_2^\sigma = \Gamma_2$

** Eine Zunahme der integralen Austauschenthalpie bedeutet, daß die zugehörigen Adsorptionsschritte endotherm verlaufen

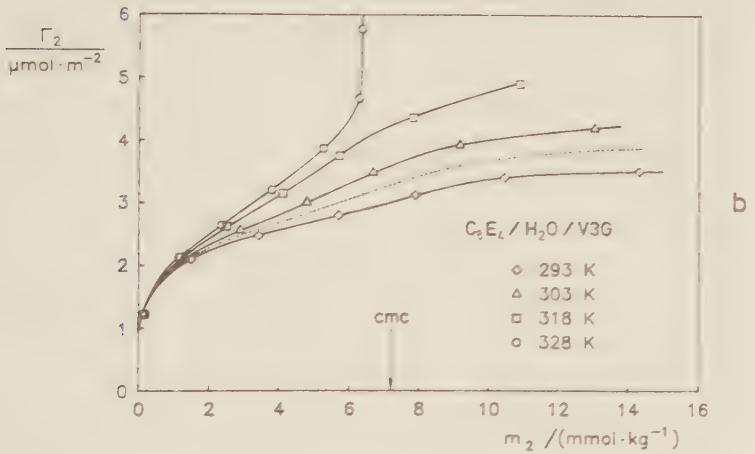
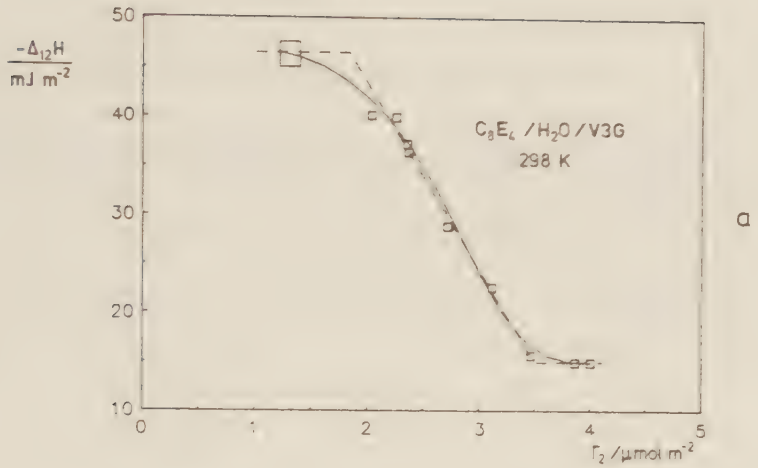


Abbildung 5.1: Vergleich der Adsorptionsmessungen mit kalorimetrischen Messungen; $\text{C}_8\text{E}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{V3G}$, 298 K

a) Austauschenthalpie – Isotherme;
gestrichelte und durchgezogene Linien
repräsentieren zwei mögliche Kurven durch
die experimentellen Werte

b) Adsorptionsisothermen; gestrichelt: interpolierte 298 K – Isotherme

Die in der vorliegenden Arbeit gefundene Temperaturabhängigkeit der Adsorption von nichtionischen Tensiden aus wäßrigen Lösungen kann ebenfalls mit dem Zusammenspiel von Adsorbat - Adsorbens Wechselwirkungen einerseits und den Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Lösungsmittel andererseits erklärt werden. Die Tenside $C_{10}E_3$ und $C_{10}E_4$ weisen bei niedrigen Bulk - Konzentrationen eine Abnahme der Adsorption mit steigender Temperatur auf, während sich bei höheren Konzentrationen das Temperaturverhalten umkehrt und die Adsorption mit steigender Temperatur zunimmt. Bei dem System $C_8E_4/H_2O/V3G$ konnte bei niedrigen Bulk - Konzentrationen keine Temperaturabhängigkeit nachgewiesen werden, während die Adsorption bei höheren Bulk - Konzentrationen auch bei diesem Tensid mit steigender Temperatur zunimmt. Bei niedrigen Bedeckungsgraden sind Adsorbat - Adsorbens Wechselwirkungen entscheidend. In Übereinstimmung mit exothermen Vorgängen nimmt die Adsorption mit steigender Temperatur ab. Bei höheren Bedeckungsgraden der Oberfläche gewinnen die Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Lösungsmittel an Bedeutung. Mit steigenden Temperaturen nimmt die Hydratation der Ethoxyketten ab, d.h. die Abstoßung zwischen den hydratisierten Tensidmolekülen nimmt ab * und gleichzeitig die Hydrophilie des Tensidmoleküls: die Tendenz des Tensidmoleküls sich an der hydrophoben Oberfläche des Adsorptionsmittels anzulagern wird steigen. Die Adsorption nimmt bei höheren Bedeckungsgraden dann mit steigender Temperatur zu.

* vgl. auch Kap.1.1: das Zustandekommen der oberen Mischungslücke

5.1 Adsorption bis zur Monoschicht

Bei der Diskussion des Isothermenverlaufes stellt sich die Frage nach der Anordnung der Tensidmoleküle auf der Oberfläche des Adsorptionsmittels. Das verwendete Adsorbens V3G ist ein graphitierter Kohlenstoff. Graphitierte Kohlenstoffe weisen eine sehr homogene Oberfläche auf, die praktisch nur noch aus dem für Graphit typischen planaren Wabennetz besteht, in dem die Kohlenstoffatome zu kondensierten Sechsringen zusammengefügt sind. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen den hohen Kristallisationsgrad dieser graphitierten Ruße /72/. Die verwendeten nichtionischen Tenside C_nE_m bestehen aus einer hydrophoben Gruppe, die eine Alkylkette darstellt und einer polaren Gruppe $-(OCH_2CH_2)_mOH$, die m Etherbindungen und eine endständige Hydroxylgruppe enthält. Nach einem Modell von Groszek /73/ können sich geradkettige Kohlenwasserstoffe so auf der Graphitoberfläche anordnen, daß bei geringer Änderung der Bindungswinkel ein H-Atom einer Methylengruppe über dem Zentrum eines Kohlenstoffhexagons zu liegen kommt und damit eine energetisch günstige Anordnung erreicht wird. Da die C-O-C - Winkel in einem Ether nur geringfügig von den C-C-C - Winkeln in n-Alkanen abweichen*, ist zu vermuten, daß auch die Ethergruppen des Tensids in ähnlicher Weise auf der Graphitoberfläche liegen können.

Nach diesem Modell wird für den Flächenbedarf jeder CH_2 -Gruppe, sowie eines O-Atoms ein Hexagon der Graphitoberfläche angenommen, für eine CH_3 -Gruppe sowie eine OH-Gruppe

* C-C-C Winkel (Ethan): 109.3°

C-O-C Winkel (Metylether): $110.0^\circ \pm 3$ /74/

jeweils zwei Sechsecke. Mit Hilfe der bekannten Fläche pro Hexagon (0.0524 nm^2) und der Anzahl der besetzten Hexagons pro Molekül kann der minimale Platzbedarf pro Molekül a_m abgeschätzt werden. In Tabelle 5.1 ist für die verwendeten Tenside die Anzahl der besetzten Hexagons und der entsprechende Wert für a_m aufgeführt. Es wird unterschieden zwischen dem Platzbedarf des gesamten Tensidmoleküls und dem Platzbedarf der Alkylkette des Tensids.

Tensid	Gesamt-molekül		Alkylkette	
	$\frac{a_m}{\text{nm}^2}$		$\frac{a_m}{\text{nm}^2}$	
C_8E_4	1.21	(23)	0.47	(9)
C_{10}E_4	1.31	(25)	0.58	(11)
C_{10}E_6	1.94	(37)	0.58	(11)

Tabelle 5.1: Abschätzung des Platzbedarfs a_m
(in Klammern: Anzahl der besetzten Hexagons)

Die maximale Monoschichtkapazität Γ_m ergibt sich nach Gleichung 5.1:

$$\Gamma_m = \frac{1}{a_m \cdot N_A} \quad (5.1)$$

mit N_A = Avogadrokonstante

Dabei werden zwei Fälle unterschieden:

1. die Moleküle liegen als Ganzes flach auf der Oberfläche
2. nur die Alkylketten der Tensidmoleküle liegen flach auf der Oberfläche

In Tabelle 5.2 sind die maximalen theoretischen Monoschichtkapazitäten aufgeführt.

	Gesamt-molekül	Alkylkette
Tensid	Γ_m	Γ_m
	$\mu\text{mol m}^{-2}$	$\mu\text{mol m}^{-2}$
C_8E_4	1.38	3.52
C_{10}E_4	1.27	2.88
C_{10}E_6	0.86	2.88

Tabelle 5.2: Maximale theoretische Monoschichtkapazitäten

In den Abbildungen 5.2 a) - c) sind die abgeschätzten Monoschichtkapazitäten in die Adsorptionsisothermen eingetragen. Es zeigt sich, daß bei allen untersuchten Tensiden die abgeschätzte Monoschichtkapazität von flach an der Oberfläche liegenden Tensidmolekülen C_nE_m ungefähr mit dem Ende des steilen Anfangsbereiches der Isothermen zusammenfällt. Die Übereinstimmung zwischen der abgeschätzten Monoschichtkapazität von flach an der Oberfläche liegenden C_nE_m - Molekülen und einem charakteristischen Punkt der Isothermen (dem Ende des steilen Anfangsbereichs), deutet darauf hin, daß bei

dieser Bulk - Konzentration die Tensidmoleküle tatsächlich zur Gänze (Alkylkette und hydrophile Kopfgruppe) auf der Oberfläche liegen. Die Tatsache, daß auch die hydrophile Kopfgruppe auf hydrophoben Oberflächen positiv adsorbiert werden kann, wurde deutlich bei Adsorptionsmessungen an Hexaoxyethylen (C_6E_6) /20/: C_6E_6 wird trotz Fehlens einer Alkylkette an Graphon positiv adsorbiert. Ein weiterer Beweis dafür, daß auch die Ethoxygruppen des Tensids an der Adsorption beteiligt sind, zeigen kalorimetrische Messungen. Ein Vergleich der Austauschenthalpien von C_2E_1 , Ethanol (C_2E_0) und Butanol (C_4E_0) /71/ zeigt deutlich, daß C_2E_1 wesentlich stärker adsorbiert wird als C_2E_0 , bei gleich langer Alkylkette. Die Adsorptionseenthalpie von C_2E_1 ist eher vergleichbar mit der Adsorptionseenthalpie von C_4E_0 , welches die gleiche Gesamtkohlenstoffzahl besitzt. Auch die Tatsache, daß die Desorptionsgeschwindigkeit von C_4E_3 kleiner ist, als die von C_4E_2 /71/, weist darauf hin, daß die Ethoxygruppe am Adsorptionsprozeß beteiligt ist.

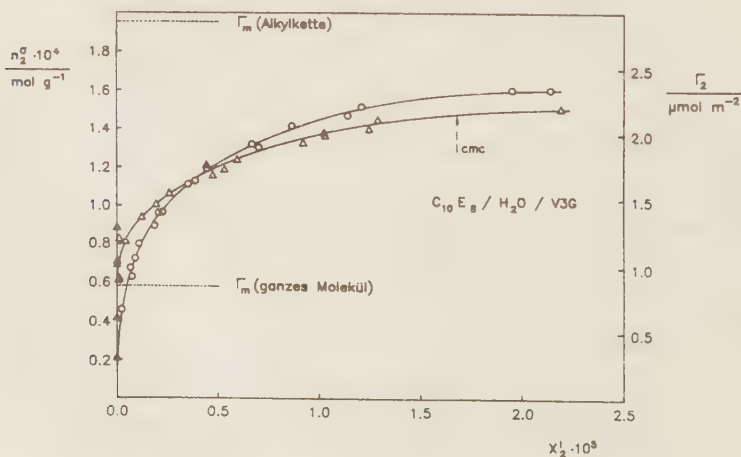


Abbildung 5.2: abgeschätzte maximale Monoschichtkapazitäten Γ_m im Vergleich zum Isothermenverlauf

a) $C_{10}E_8/H_2O/V3G$, b) $C_8E_4/H_2O/V3G$, c) $C_{10}E_4/H_2O/V3G$

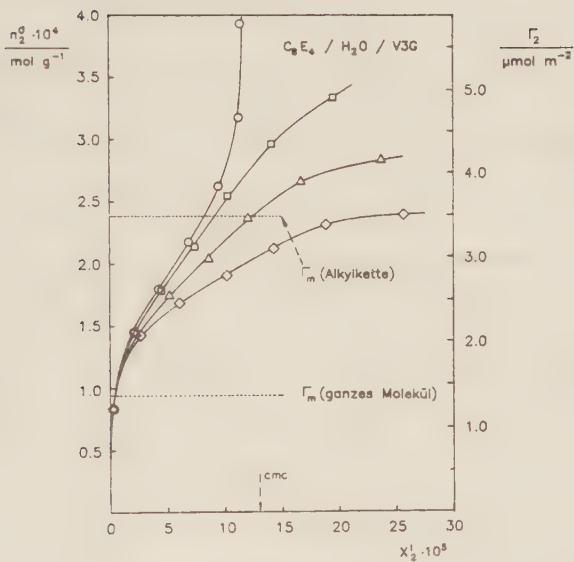


Abb. 5.2b):

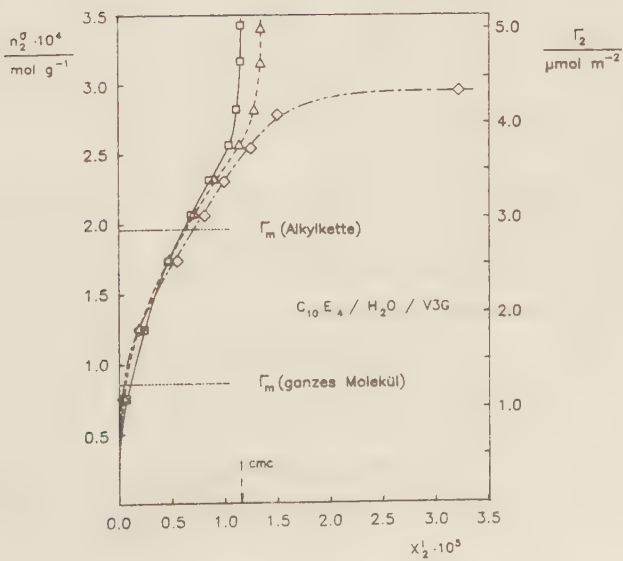


Abb. 5.2c):

Ein weiteres Argument für die Ausbildung einer Monoschicht von flach an der Oberfläche adsorbierten Tensidmolekülen ergibt sich bei einem Vergleich zwischen den Adsorptionsisothermen des Systems $C_{60}E_4/H_2O/V3G$ und kalorimetrischen Messungen der Adsorptionseenthalpie (vgl. Abb. 5.1). Der deutliche Übergang in der Austauschenthalpieisotherme von exothermen zu endothermen Vorgängen deutet darauf hin, daß hier eine bestimmte Stufe im Adsorptionsprozeß abgeschlossen ist. Es ist zu vermuten, daß dies bei der Ausbildung einer Monoschicht eintritt. Tatsächlich entspricht die Grenzflächenüberschußmenge am Übergang von exothermen zu endothermen Adsorptionsvorgängen der nach dem vorne erwähnten Modell bestimmten Monoschichtkapazität. Andere Autoren gehen ebenfalls davon aus, daß die Tensidmoleküle auf graphitisiertem Kohlenstoff zunächst eine Monoschicht von flach adsorbierten Molekülen bilden /14/. Die stark exotherm verlaufende Adsorption bei kleinen Bulk - Konzentrationen zeigt die Ausbildung einer stabilen Struktur an, einer Art zweidimensionalen Gitter, wie es bei der Adsorption von reinen Alkanen an Graphon /75, 76, 77, 78/, Alkanen aus Heptan an Graphon /79, 80/ und reinen Alkanolen an Graphon /81, 82/ gefunden wurde.

Die sehr stabile Struktur der Monoschicht drückt sich auch dadurch aus, daß alle in dieser Arbeit vermessenen Tenside nicht vollständig wieder desorbiert werden können. Für neue Meßreihen muß jedesmal frisch ausgeheiztes V3G verwendet werden, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Auch in den kalorimetrischen Messungen wurde deutlich, daß eine Desorption mit Reinstwasser bis zur Monoschicht sehr schnell möglich war. Danach nahm die Desorptionsgeschwindigkeit jedoch stark ab, und zwar umso mehr, je länger das Molekül war /71/.

5.2 Adsorption oberhalb der Monoschicht

Bei steigenden Bulk - Konzentrationen nimmt die Adsorption weiter zu. Es gibt im wesentlichen zwei Möglichkeiten, wie sich die Moleküle bei der weiteren Adsorption auf dem Adsorptionsmittel anordnen können:

1. Teile der zunächst flach an der Oberfläche adsorbierten Moleküle (vorzugsweise zunächst die Ethoxyketten) lösen sich wieder von der Oberfläche, um Platz zu schaffen für die Adsorption weiterer Alkylketten. Ein möglicher Endzustand wäre die Adsorption nur der Alkylketten, während die Ethoxygruppen vollständig in die Lösung weichen. Ein zweiter möglicher Endzustand wäre die senkrechte Ausrichtung der Tensidmoleküle auf der Oberfläche, wobei auch die Alkylketten wieder von der Oberfläche abgehoben wären und nur mit den endständigen CH_3 - Gruppen adsorbiert sind (bei $c > \text{cmc}$).

2. Die neu hinzukommenden Moleküle werden mehr oder weniger flach auf der vorhandenen Monoschicht adsorbiert.

Einige Autoren sprechen sich für die erste Möglichkeit aus /14/, während andere Autoren eine Diskussion über die Anordnung der Moleküle während des Adsorptionsprozesses ausklammern. Im Falle der Adsorption von nichtionischen Tensiden aus wässrigen Lösungen an unpolaren Oberflächen nach Modell 1 würden die in Abbildung 5.3 dargestellten Adsorptionsschritte auftreten /14, 83/.

1. Die Adsorbatmoleküle liegen flach auf der Adsorbensoberfläche. Es sind keine Adsorbat - Adsorbat Wechselwirkungen vorhanden. Die Wechselwirkungen mit dem Adsorbens sind von

der Waals Wechselwirkungen, vornehmlich Dispersionskräfte. Es würde eine steile Anfangssteigung in der Adsorptionsisotherme erwartet (Abb. 5.4)

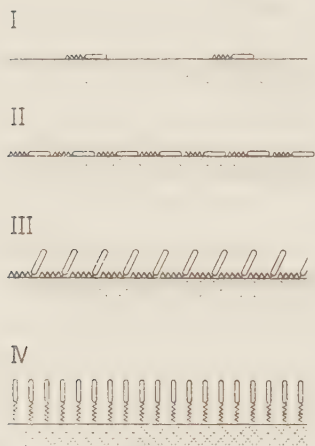


Abb. 5.3: Adsorptionsschritte nach Modell 1 (nach /83/)

II. Die Wassermoleküle werden mehr und mehr durch Adsorbatmoleküle ersetzt. Dennoch befinden sich H_2O - Moleküle in der Nähe der Oberfläche, da das Adsorbat noch teilweise hydratisiert ist. Bei Annäherung an eine Monoschicht von flach auf der Oberfläche liegenden Molekülen wird eine Abnahme der Steigung der Adsorptionsisotherme erwartet (Beginn der ersten Stufe bei II in Abb. 5.4). Mit steigender Molekülgröße sollte die adsorbierte Menge (in $mol\ m^{-2}$) abnehmen. Mit steigender Temperatur sollte die Adsorption zunehmen, da die Hydratation abnimmt und die Moleküle kompakter werden.

III. Im weiteren Verlauf der Adsorption werden die nur schwach gebundenen hydrophilen Gruppen durch die Alkylketten

der ankommenden Moleküle verdrängt. Die Steigung der Adsorptionsisotherme sollte wieder etwas zunehmen (leichter Anstieg der Isotherme bei III in Abb. 5.4).

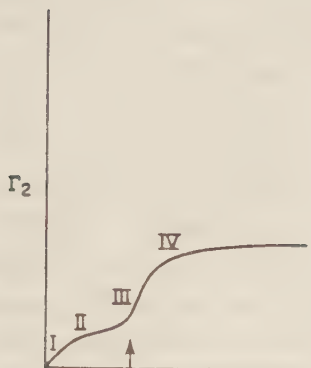


Abb. 5.4: Adsorptionsisotherme
gemäß Modell 1; Pfeil
kennzeichnet die cmc
(aus /14/)

IV. Bei Annäherung der Konzentration der Bulk - Lösung an die cmc vergrößert sich die Tendenz der Alkylketten sich in der adsorbierten Schicht zusammenzulagern. Daraus wird eine senkrechte Anordnung der Moleküle resultieren, was einem starken Anstieg der Adsorption entspricht. Der Endzustand von vollständig senkrecht ausgerichteten Molekülen entspricht dann einem Plateau in der Adsorptionsisotherme (zweites Plateau bei IV in Abb. 5.4). Die Zunahme der Adsorption mit steigender Alkylkettenlänge und abnehmender Ethoxykettenlänge wird dann folgendermaßen interpretiert: laterale Wechselwirkungen zwischen den Alkylketten werden die Ethoxyketten zusammendrücken und eine gestreckte Konfiguration erzeugen. Je länger die Alkylkette ist, umso größer werden die Wechselwirkungskräfte sein und je kürzer die Ethoxykette ist, umso besser wird sie dehydratisiert. Es

wird ein kleinerer Querschnitt des senkrecht ausgerichteten Moleküls resultieren.

Gemäß diesem Modell wurde man also die in Abbildung 5.4 gezeigte Adsorptionsisotherme erwarten. Bei einem Vergleich der bisher vermessenen Adsorptionsisothermen von nicht-ionischen Tensiden (C_nE_m) mit diesem theoretisch vorhergesagten Isothermenverlauf finden sich allerdings nicht immer Übereinstimmungen.

a) So wurde nur bei sehr wenigen Systemen ($C_{10}E_{17}$, $C_{12}E_{17}$) /22/ das vorhergesagte erste Plateau (Abb.5.4) gefunden, welches einer Monoschicht von flach an der Oberfläche adsorbierten Molekülen entspricht. Dies mag daran liegen, daß die experimentelle Unsicherheit in diesem hochverdünnten Konzentrationsbereich zu groß ist, um diese Stufe nachzuweisen.

b) Die Isothermen, die unterhalb von T_c vermessen wurden, zeigen einen Langmuir - artigen Verlauf (vgl. Kap.1.1). Das Plateau dieser Isothermen stimmt jedoch in den wenigsten Fällen mit einer nach Modell 1 vorausgesagten senkrechten Anordnung der Moleküle überein. Adsorptionsmessungen mit $C_{12}E_8$ /29/, C_8E_6 , C_8E_4 und $C_{10}E_6$ /20/ zeigten, daß das Plateau mit flach adsorbierten Alkylketten und in die Lösung ragenden Ethoxyketten übereinstimmt. Bei Messungen mit C_8E_4 /28/ und $C_{12}E_6$ /20/ entspricht das experimentell gefundene Plateau einem Zustand in dem auch schon die Alkylketten abgehoben sein müssen (Zwischenzustand zwischen III und IV in Abb. 5.3)

Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Tenside ist

die mit dem weiter vorne beschriebenen Modell bestimmte Monoschichtkapazität auch für den Fall berechnet, daß nur die Alkylketten adsorbiert sind und die Ethoxyketten in die Lösung ragen (Tabelle 5.2). Die Lage der so bestimmten Monoschicht von flach adsorbierten Alkylketten im Vergleich zu den tatsächlich gemessenen Isothermen zeigt ebenfalls Abbildung 5.2 a) - c).

Für $C_{10}E_6$, dem hydrophilsten Molekül in der untersuchten Reihe von Tensiden, liegt der berechnete Plateauwert einer Monoschicht von Alkylketten weit oberhalb der experimentell gefundenen Plateaus. Das bedeutet, daß die tatsächlich adsorbierte Menge geringer ist, bzw. der Platzbedarf pro Molekül größer ist. Geht man von Adsorptionsmodell 1 aus, so hieße das, daß bei $C_{10}E_6$ am Plateau der Isotherme außer der Alkylkette auch noch Teile der hydrophilen Ethoxykette adsorbiert wären. Bei C_8E_4 stimmt die theoretische Monoschicht von adsorbierten Alkylketten mit dem flachen Bereich der 293 K - Isotherme überein. Bei den übrigen Isothermen liegt die theoretische maximale Monoschichtkapazität Γ_m unterhalb des flachen Bereiches der experimentellen Isothermen. Bei $C_{10}E_4$, dem hydrophobsten Molekül in der untersuchten Reihe, liegt die theoretische Monoschicht dagegen weit unterhalb des Plateaus der experimentellen 292 K - Isotherme. Das bedeutet, daß tatsächlich mehr adsorbiert ist, bzw. der Platzbedarf pro Molekül geringer ist, als einer Monoschicht von Alkylketten entspräche. Gemäß dem Adsorptionsmodell 1 hieße das, daß bei $C_{10}E_4$ und bei C_8E_4 bei Temperaturen größer 293 K am Plateau der Isotherme auch schon Teile der Alkylkette von der Oberfläche abgehoben sein müßten.

Aus diesen Überlegungen ergeben sich drei Gesichtspunkte, die gegen die Anwendbarkeit von Modell 1 sprechen. Die experimentell erhaltenen Adsorptionsplateaus stimmen nicht mit dem Ende von Adsorptionsschritt III oder IV (Abbildung 5.3) überein. Außerdem sollte bei steigender Hydrophilie des Tensidmoleküls die Tendenz, sich wieder von der Oberfläche zu lösen und in die Lösung zu ragen, zunehmen. Bei Anwendung von Adsorptionsmodell 1 auf die untersuchten Tenside ist diese Bedingung nicht erfüllt. Weiterhin ist zu fragen, warum die Monoschicht von flach adsorbierten Molekülen sich durch Abheben der hydrophilen oder sogar der hydrophoben Ketten wieder auflösen sollte, da diese Monoschicht doch, wie in Kapitel 5.1 ausgeführt wurde einen sehr stabilen Zustand darstellt. Die gefundenen Adsorptionsisothermen sind besser mit dem zweiten Adsorptionsmodell zu erklären, bei dem auf der Monoschicht von flach adsorbierten Teilchen die Moleküle in einer zweiten und weiteren Schichten adsorbiert werden, je nach dem Grad der Hydrophilie (vgl. Abbildung 5.5).

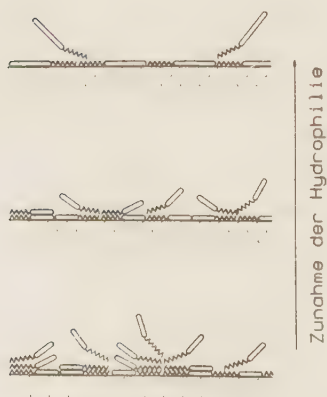


Abb. 5.5: Adsorption oberhalb der Monoschicht gemäß Adsorptionsmodell 2

Die Zusammenlagerung von Alkylketten bei dieser Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche ist ähnlich der Zusammenlagerung von Alkylketten bei der Bildung von Mizellen in der Lösung. Durch die Anwesenheit des Adsorptionsmittels beginnt diese Zusammenlagerung schon bei Konzentrationen unterhalb der cmc. Die Ähnlichkeit der Vorgänge spiegelt sich auch in ähnlichen Enthalpieänderungen. Sowohl die Adsorptionsenthalpie (Austauschenenthalpie gegen Wassermoleküle auf Graphit), als auch die Mizellbildungsenthalpien dieser Tenside in Wasser sind endotherm /7, 12, 13/.

Ausblick

Die Messung der Adsorption von nichtionischen Tensiden aus wäßrigen Lösungen in einer geschlossenen Umlaufapparatur bietet die Möglichkeit, Einzelheiten der Temperaturabhängigkeit der Adsorption zu bestimmen, die in Batch Experimenten wegen der Streuung der Meßwerte meist nicht erkannt werden können. Mit Hilfe eines Temperaturprogrammes nach jeder Konzentrationserhöhung kann bei dieser Methode die Adsorption bei einer einmal eingewogenen Menge Adsorbens in einer Meßreihe bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Dennoch zeigte sich bei den Messungen bei konstanter Temperatur, daß die exakte Zuordnung der absoluten Bulk - Konzentrationen noch problematisch ist (vgl. C₁₀E₈ 303 K, Abb. 4.6).

Die Reproduzierbarkeit der Meßreihen untereinander kann durch folgende Änderungen verbessert werden:

a) Die Fehler durch Nullpunktsschwankungen und Nullpunktsdrift des Differentialrefraktometers können durch eine Überprüfung und Nachjustierung des Nullpunktes während einer Meßreihe ausgeschaltet werden. Die Nullpunktseinstellung zu Beginn einer Messung erfolgt mit Lösungen gleicher Konzentration (meist reines Lösungsmittel) in Meß- und Referenzzelle. Während der Messung ist nur die Konzentration der Lösung in der Referenzzelle frei wählbar. Um beide Zellen des Differentialrefraktometers mit gleicher Lösung zu füllen, könnte man die nach einer Gleichgewichtseinstellung bei einem Austausch aus dem Kreislauf entnommene Bulk - Lösung als Referenz verwenden. Dabei muß beachtet werden, daß die Bulk - Lösung möglichst ohne Verunreinigung und

luftfrei in die Referenzzelle überführt wird.

b) Bei Verwendung eines Differentialrefraktometers als Analysengerät können Schwankungen des Nullpunktes dadurch vermindert werden, daß die in diesem Differentialrefraktometer als Lichtquelle verwendete Glühlampe durch eine langzeitstabile Lichtquelle (z. B. eine LED) ersetzt wird.

Zur genauen Beurteilung der Reproduzierbarkeit der Adsorption von Tensiden aus wäßrigen Lösungen in einer Umlaufapparatur aus Metall (vorwiegend Edelstahl) ist die Frage einer möglichen Zersetzung des Tensids im Kontakt mit Metall zu klären. Bei Langzeitexperimenten muß auch der mögliche Abbau von Tensiden durch Mikroorganismen geprüft werden. Eine Verkürzung der Meßzeit für eine Meßreihe kann dadurch erreicht werden, daß die Zeit für eine vollständige Durchmischung der Lösung nach einem Austausch reduziert wird. Die injizierte höherkonzentrierte Lösung und die Bulk - Lösung müssen dazu in einer geeigneten Mischkammer (Meßzelle während dieser Zeit im Bypass) gemischt werden.

Zur genauen Beschreibung der Vorgänge bei der Adsorption von nichtionischen Tensiden sind weitere systematische Untersuchungen an $C_{12}E_m$ - Tensiden unter Variation der Kettenlängen von hydrophoben und hydrophilen Teilen des Tensids notwendig. Dabei ist zu prüfen, ob das vorgeschlagene Adsorptionsmodell auch aus Adsorptionsisothermen und parallelen kalorimetrischen Messungen an anderen nichtionischen Tensiden abzuleiten ist.

Unter anderem ist die Frage interessant, ob eine Wechselwirkung besteht zwischen der Art der Adsorption (Struktur

der adsorbierten Schicht) bei Annäherung an die obere Mischungslücke und ihrer Form. So konnte für das in dieser Arbeit untersuchte System $C_{10}E_4/H_2O/V3G$ überprüft werden, ob die Adsorptionsisotherme im Temperaturbereich in dem die "anomale" wäßrige Lösung (L3 - Phase) auftritt, anders verläuft, als unterhalb dieses Bereiches. Ein weiteres Beispiel für solche Untersuchungen ist das System $C_{12}E_4/H_2O$. Bei diesem System steht zwischen $T = 298$ und 338 K im Bereich der oberen Mischungslücke die verdünnte wäßrige Tensidlösung (W) u. a. im Gleichgewicht mit der flüssigkristallinen lamellaren Phase L_a /15/. Es ist die Frage interessant, ob in diesem Gebiet auch noch Mehrschichtadsorption auftritt.

Eine Diskussion über die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche während der Adsorption aufgrund von Adsorptionsisothermen, Molekülmodellen und zusätzlichen kalorimetrischen Messungen liefert zwar Argumente für eine theoretisch mögliche Anordnungsmöglichkeit der Moleküle, eine endgültige Aussage kann mit diesen Methoden jedoch nicht getroffen werden. An dieser Stelle können geeignete spektroskopische Untersuchungen der adsorbierten Schicht weiterführen.

LITERATURVERZEICHNIS

- /1/ McCutcheon, Detergents and Emulsifiers, M. C. Publishing Co., New Jersey 1980
- /2/ N. Schönfeld, Surface Active Ethylene Oxide Adducts, Pergamon Press, Oxford 1969
- /3/ R.H. Ottewill, in "Surface Active Agents", Society of Chemical Industry, London 1979
- /4/ J.F. Goodman, T. Walker, in "Colloid Science", D.H. Everett (ed.), Specialist Periodical Reports, Vol. 3, Chemical Society, London 1979
- /5/ Th.F. Tadros, Surfactants, Academic Press, London 1984
- /6/ P. Mukerjee, K.J. Mysels, Critical Micelle Concentrations of Aqueous Surfactant Systems, National Bureau of Standards, Washington 1971
- /7/ M.J. Rosen, A.W. Cohen, M. Dohanayake, X. Hua, J. Phys. Chem. 86, 541 (1982)
- /8/ J.M. Corkill, J.F. Goodman, S.P. Harrold, Trans. Faraday Soc. 60, 202 (1960)
- /9/ J.E. Carless, R.A. Challis, B.A. Mulley, J. Coll. Sci. 19, 201 (1964)
- /10/ M. Corti, V. Degiorgio, M. Zulauf, Phys. Rev. Lett. 48, 1617 (1982)
- /11/ H. Lange, M.J. Schwuger, Physikalisch Chemische Eigenschaften von Fettalkoholen und Folgeprodukten, in "Fettalkohole", Henkel KGaA, Düsseldorf 1981
- /12/ K. Meguro, Y. Takasawa, N. Kawahashi, Y. Tabata, M. Ueno, J. Coll. Interface Sci. 83, 50 (1981)
- /13/ G. Olofsson, J. Phys. Chem. 87, 4000 (1983)
- /14/ J.S. Clunie, B.T. Ingram, Adsorption of Nonionic Surfactants, in "Adsorption from Solution at the Solid/

- Liquid Interface", G.O. Parfitt, C.H. Rochester (ed.), Academic Press, London 1983
- /15/ D.J. Mitchell, G.J.T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock, M.P. McDonald, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 79, 975 (1983)
- /16/ G.J.T. Tiddy, Phys. Rev., 57, 1 (1980)
- /17/ E.J. Staples, G.J.T. Tiddy, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 74, 2530 (1978)
- /18/ M. Corti, C. Minero, J. Phys. Chem. 88, 310 (1984)
- /19/ J.C. Lang, R.D. Morgan, J. Chem. Phys. 73, 5849 (1980)
- /20/ J.M. Corkill, J.F. Goodman, J.R. Tate, Trans. Faraday Soc. 62, 979 (1966)
21. H. Lange, Tenside Detergents 12, 27 (1975)
- /22/ N.A. Klimenko, A.M. Koganovskii, Colloid J. USSR 35, 718 (1973)
- 23/ N.A. Klimenko, A.A. Tryasosukova, A. Permilovskaya, Colloid J. USSR 36, 624 (1974)
- /24/ N.A. Klimenko, A. Permilovskaya, A.M. Koganovskii, Colloid J. USSR 36, 728 (1974)
- /25/ N.A. Klimenko, A. Permilovskaya, A.M. Koganovskii, Colloid J. USSR 37, 870 (1975)
- /26/ N.A. Klimenko, V.Y. Permilovskaya, Colloid J. USSR 41, 913 (1979)
- 27/ N.A. Klimenko, Colloid J. USSR 42, 466 (1980)
- /28/ M.J. Hey, J.W. MacTaggart, C.H. Rochester, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 80, 699 (1984)
- /29/ A. Gellan, C.H. Rochester, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 81, 1503 (1985)
- /30/ C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, J. Chem Soc., 3973 (1960)
- 31 C. Tanford, Y. Nozaki, M.F. Rohde, J. Phys. Chem. 81, 1555 (1977)

- /32/ R. Heusch, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 83, 834 (1979)
- /33/ P.H. Elworthy, C. McDonald, Kolloid Z. 195, 16 (1964)
- /34/ F. E. Bartell, T. L. Thomas, Y. Fu, J. Phys. Chem., 55, 1456 (1951)
- /35/ S. Kumagai, S. Fukushima, in Colloid Interface Sci., Kerker (ed.), Vol. 4, 91, Academic Press, New York, 1976
- /36/ A. Gellan, C.H. Rochester, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 82, 953 (1986)
- /37/ D.H. Everett, Pure Appl. Chem. 58, 967 (1986)
- /38/ E.A. Guggenheim, N.K. Adam, Proc. Roy. Soc. Ser. A 139, 218 (1933)
- /39/ C.S. Koch, F. Köster, G.H. Findenegg, J. Chromatogr. 406, 257 (1987)
- /40/ J.J. Kipling, Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes, Academic Press, London (1965)
- /41/ G.D. Parfitt, P.C. Thompson, Trans. Faraday Soc. 67, 3372 (1971)
- /42/ A. Kiselev, Russ. J. Phys. Chem. 48, 440 (1974)
- /43/ O.G. Larionov, K.V. Chmutov, M. S. Shayusupova, Russ. J. Phys. Chem. 52, 1225 (1978)
- /44/ B. Pasucha, Diplomarbeit, Bochum 1983
- /45/ S.G. Ash, R. Bown, D.H. Everett, J. Chem. Thermodynamics 5, 239 (1973)
- /46/ C. Koch, Diplomarbeit, Bochum 1981
- /47/ E. Kurbanbekov, O.G. Larionov, K.V. Chmutov, M.D. Yudelevich, Russ. J. Phys. Chem. 43, 916 (1969)
- /48/ C. Nunn, D.H. Everett, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 79, 2153 (1983)
- /49/ J.R. Conder, C.L. Young, Physicochemical Measurement by Gas Chromatography, Wiley, Chichester 1979
- /50/ E. Glueckauf, J. Chem. Soc., 1302 (1947); Disc. Faraday

Soc. 7, 199 (1949)

- /51/ D. De Vault, J. Am. Chem. Soc. 65, 532 (1943)
- /52/ F. Köster, G.H. Findenegg, Chromatographia 15, 743 (1982)
- /53/ J.R. Conder, J.H. Purnell, Trans. Faraday Soc., 64, 3100 (1968); Trans. Faraday Soc. 65, 824 (1969)
- /54/ J.F.K. Huber, R.G. Gerritse, J. Chromatogr. 58, 137 (1976)
- /55/ P. Valentin, G. Guiochon, J. Chromatogr. Sci. 14, 56 (1976)
- /56/ C.Persson, 6502/65C02 Maschinensprache, 1. Auflage Heise Verlag, Hannover 1983
- /57/ c't Magazin für Computer Technik, Ausg. 7/1984, S. 26-32
- /58/ R. Zaks, Programmierung des 6502, 4. Auflage, Sybex Verlag, Düsseldorf 1983
- /59/ Metallbälge, Taschenbuch Nr. 441, Witzenmann GmbH, Metallschlauchfabrik Pforzheim, 1983
- /60/ Series R - 400 Differential Refractometer, Instruction Manual, Manual No. 48 597, Waters Associates, Milford 1976
- /61/ Commodore Computer, CBM 3032, Bedienungshandbuch
- /62/ W. Westphal, Physikalisches Praktikum, Vieweg Verlag, Braunschweig 1966
- /63/ R. Rasch, persönliche Mitteilung, 1986
- /64/ E.H. Crock, G.F. Trebbi, D.B. Fordyce, J. Phys. Chem. 68, 3593 (1964)
- /65/ C. Toprakcioglu, J. Klein, P.F. Luckham, J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 83, 1703, (1987)
- /66/ P. Glanz, Diplomarbeit, Bochum 1978
- /67/ Y. Takasawa, M. Ueno, T. Sawamura, K. Meguro, J. Colloid Interface Sci. 84, 196 (1981)
- /68/ M. Kahlweit, R. Strey, Angew. Chemie 97, 655 (1985)

- /69/ A. Hirtz, Diplomarbeit, Bochum 1988
- /70/ W.T. Weller, Chem. Phys. Appl. Surface Active Subst.,
Proc. Int. Congr., 4th 1964, 1, 241, Editor: Asinger,
F. Gordon, Breach, Sci. Publ., London 1967
- /71/ H. Strunk, Diplomarbeit, Bochum 1988
- /72/ J.S. Anderson, Prospects of the Solid State, Chem.
Britain 13 (5), 175 (1977)
- /73/ A.J. Groszek, Selective adsorption at graphite /
hydrocarbon interfaces, in "Proc. Roy. Soc. London"
A 314, 473 (1970)
- /74/ Handbook of Chemistry and Physics, 67th edition 1986
-1987, R. C. Weast (editor-in-chief), CRC Press,
Florida 1986
- /75/ D.H. Everett, G.H. Findenegg, J. Chem. Thermodyn. 1,
573 (1969)
- /76/ D.H. Everett, G.H. Findenegg, Nature 223, 52 (1969)
- /77/ G.H. Findenegg, J. Colloid Interface Sci. 35, 249
(1971)
- /78/ A.E. Kern, W. v. Rybinsky, G.H. Findenegg, J. Colloid
Interface Sci. 59, 301 (1977)
- /79/ H.E. Kern, Doktorarbeit, Bochum 1978
- /80/ H.E. Kern, A. Piechocki, U. Brauer, G.H. Findenegg,
Prog. Colloid Polymer Sci. 65, 118 (1978)
- /81/ J.H. Clint, J.S. Clunie, J.F. Goodman, J.R. Tate,
Nature 223, 51 (1969)
- /82/ G.H. Findenegg, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 68,
1799 (1972)
- /83/ D.Y. Myers, Surfactant Science and Technology, Verlag
Chemie, Weinheim 1988

ANHANG

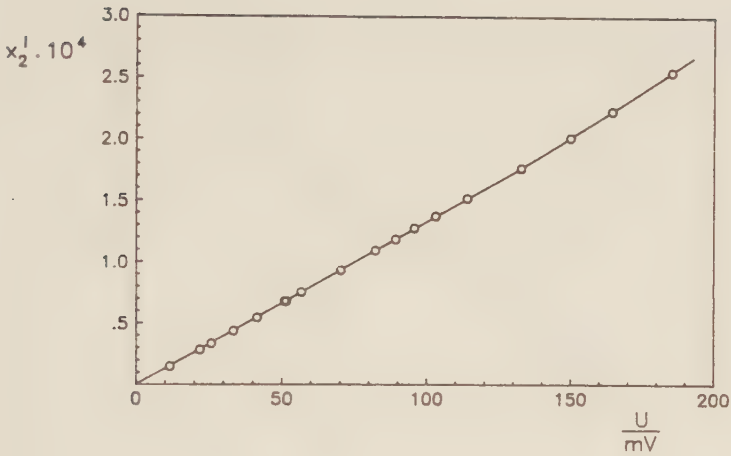


Abbildung A4.1: Eichkurve des Systems $\text{C}_8\text{E}_4/\text{H}_2\text{O}$

$T = 292 \text{ K}$

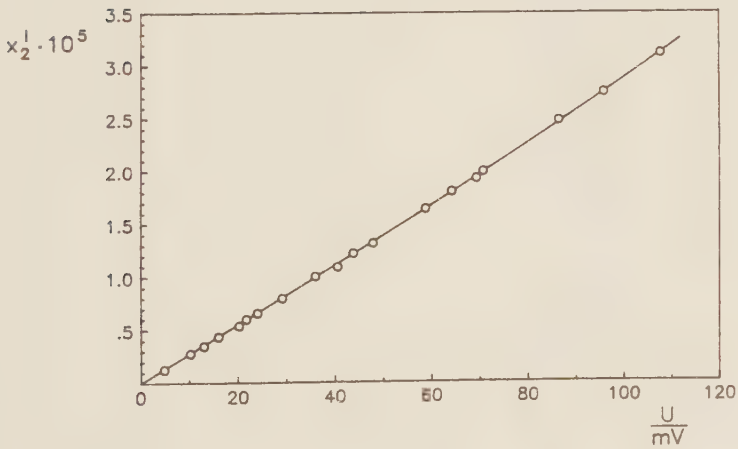


Abbildung A4.2: Eichkurve des Systems $\text{C}_{10}\text{E}_4/\text{H}_2\text{O}$

$T = 292 \text{ K}$

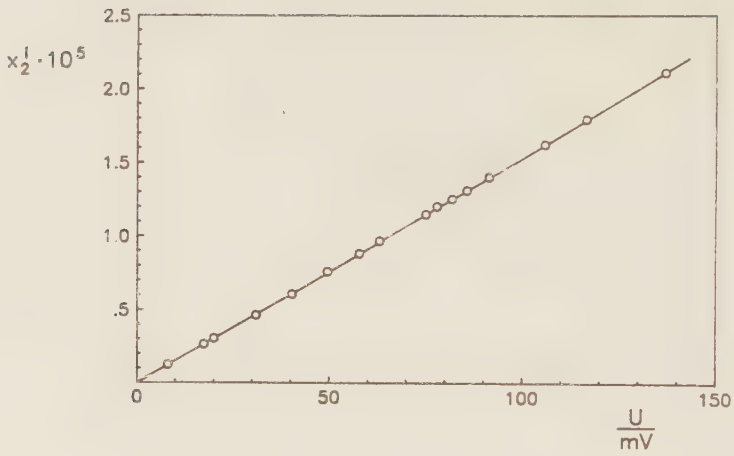


Abbildung A4.3: Eichkurve des Systems $\text{C}_{10}\text{E}_8/\text{H}_2\text{O}$
 $T = 292 \text{ K}$

Tabelle A4.1.: Eichpunkte des Systems $\text{CaE}_4/\text{H}_2\text{O}$ bei 292 K

U mV	$x_{\text{Z}^1} \cdot 10^5$
11.5	1.468
21.8	2.810
25.7	3.314
33.3	4.349
41.1	5.428
50.9	6.763
51.4	6.776
56.5	7.517
70.2	9.298
82.1	10.910
89.1	11.830
95.6	12.740
103.0	13.725
113.9	15.162
132.7	17.626
149.9	20.116
164.4	22.283
185.2	25.465

Tabelle A4.2 : Eichpunkte des Systems $C_{10}E_4/H_2O$ bei 292 K

$\frac{U}{mV}$	$x_2^1 \cdot 10^4$
4.8	1.272
10.2	2.785
13.0	3.480
16.0	4.360
20.2	5.372
21.7	6.001
24.0	6.573
29.1	7.968
35.9	10.023
40.5	10.918
43.7	12.191
47.8	13.119
58.7	16.366
64.1	17.984
70.6	19.881
69.2	19.235
86.4	24.737
95.8	27.401
107.7	31.100

Tabelle A4.3.: Eichpunkte des Systems $\text{C}_{10}\text{E}_8/\text{H}_2\text{O}$ bei 292 K

$\frac{U}{\text{mV}}$	$x_2^1 \cdot 10^6$
8.0	1.240
17.4	2.632
20.0	3.037
31.0	4.613
40.3	6.044
49.5	7.575
57.5	8.804
63.0	9.661
75.0	11.469
77.9	12.011
81.8	12.508
85.6	13.094
91.3	14.006
105.8	16.215
116.5	17.931
136.9	21.099

Tabelle A4.4.: Parameter der Ausgleichskurven

Parameter	Tensid		
	C_8E_4	$C_{10}E_4$	$C_{10}E_6$
a	$1.25897 \cdot 10^{-6}$	$2.6849 \cdot 10^{-7}$	$1.5129 \cdot 10^{-7}$
b	$2.0426 \cdot 10^{-9}$	$1.539 \cdot 10^{-10}$	$2.154 \cdot 10^{-11}$
c	$-1.9967 \cdot 10^{-11}$	$3.427 \cdot 10^{-13}$	0
d	$6.67 \cdot 10^{-14}$	0	0
Fehlernorm	$2.9688 \cdot 10^{-7}$	$1.029 \cdot 10^{-8}$	$4.248 \cdot 10^{-8}$

Tabelle A4.5: Daten zur Berechnung der Adsorptionsisotherme
für das System $C_{10}E_6/H_2O/V3G$

Meßreihe	$\frac{T}{K}$	$\frac{m_s}{g}$	$\frac{V_g}{cm^3}$	$w_2\%$
M1	303	2.80948	25.6216	5.65182
M2	303	2.88656	25.7903	5.66931
M3	303	2.70300	30.6257	5.62664
M4	303	2.66395	30.7298	5.62664
M5	323	2.72362	25.8423	5.70599
M6	323	2.91685	30.9330	5.68926
M7	323	2.86638	30.7843	5.68926

Tabelle A4.6a: Isothermenergebnisse C₁₀E₈/H₂O/V3G

T = 303 K

V_a μl	U mV	$x_2^1 \cdot 10^4$	$n_2^{\sigma(n)} \cdot 10^5$ mol g ⁻¹	Meßreihe
500	0.0	0.00	2.06	M4
1800	0.0	0.00	6.89	M2
1800	0.0	0.00	7.06	M1
500	0.0	0.00	8.81	M2
500	0.7	0.11	4.12	M4
1500	1.2	0.18	6.08	M3
500	1.4	0.21	6.17	M4
500	1.4	0.21	8.23	M4
500	3.4	0.51	8.09	M3
600	8.6	1.30	9.35	M1
500	13.2	2.00	10.02	M3
500	17.4	2.64	10.59	M2
1000	29.4	4.47	12.07	M4
600	31.4	4.77	11.53	M1
500	35.1	5.34	11.84	M3
500	39.2	5.96	12.34	M2
400	60.3	9.20	13.22	M3
500	67.0	10.23	13.75	M4
600	67.3	10.28	13.60	M1
500	81.4	12.46	13.93	M2
350	84.2	12.89	14.40	M3
400	142.5	22.00	14.99	M2

Tabelle A4.6b: Isothermenergebnisse $C_{10}E_8/H_2O/V3G$

$T = 323 \text{ K}$

V_a μl	U mV	$x_2^1 \cdot 10^4$	$n_2 \sigma^{(n)} \cdot 10^5$ mol g ⁻¹	Meßreihe
1200	2.2	0.33	4.59	M7
1800	5.0	0.76	6.75	M6
450	5.5	0.83	6.29	M7
1800	6.5	0.98	7.24	M5
450	7.7	1.17	7.99	M7
600	12.7	1.92	8.94	M6
600	14.0	2.12	9.62	M5
450	15.3	2.32	9.65	M7
600	23.5	3.57	11.11	M6
450	25.8	3.92	11.29	M7
600	29.5	4.48	11.92	M5
600	43.9	6.68	13.19	M6
500	46.1	7.02	13.02	M7
600	56.7	8.65	14.14	M5
500	74.6	11.41	14.68	M7
600	79.0	12.09	15.14	M6
600	132.0	20.35	15.95	M5
500	146.0	22.55	15.94	M7

Tabelle A4.7 : Daten zur Berechnung der Adsorptionsisotherme
für das System $C_{10}E_4/H_2O/V3G$; $T = 291\text{ K}$

Meßreihe	$\frac{T}{K}$	$\frac{m_s}{g}$	$\frac{V_g}{cm^3}$	$w_2\%$
M8	291	2.71903	25.4868	4.9099
M9	291	2.81656	25.7664	4.6475

Tabelle A4.8: Isothermenergebnisse $C_{10}E_4/H_2O/V3G$
 $T = 291\text{ K}$

$\frac{V_a}{\mu l}$	$\frac{U}{mV}$	$x_2^1 \cdot 10^6$	$\frac{n_2^{\sigma(n)} \cdot 10^5}{mol\ g^{-1}}$	Meßreihe
1200	0.9	0.24	6.46	M8
1800	2.2	0.59	8.84	M9
1200	8.6	2.23	12.82	M8
1200	12.4	3.35	14.61	M9
600	18.4	4.99	15.91	M8
600	23.1	6.29	17.41	M9
600	29.7	8.12	18.98	M8
600	32.8	8.98	20.23	M9
600	40.0	11.01	22.05	M8
600	42.0	11.57	23.04	M9
600	50.8	14.08	25.12	M8
600	51.3	14.22	25.85	M9
600	66.3	18.58	28.10	M8

Tabelle A4.9 : Daten zur Berechnung der Adsorptionsisotherme
für das System $C_{10}E_4/H_2O/V3G$; $T = 303\text{ K}$

Meßreihe	$\frac{T}{K}$	$\frac{m_s}{g}$	$\frac{V_g}{cm^3}$	$w_2\%$
M10	303	2.92162	25.6039	4.9262
M11	303	2.81297	25.5182	4.7955
M12	303	2.99263	25.4141	4.6978
M13	303	2.99125	25.4166	4.9331
M14	303	2.83239	25.0133	4.4455

Tabelle A4.10 Isothermenergebnisse C₁₀E₄/H₂O/V3G

T = 303 K

V_a μl	U mV	$x_2^1 \cdot 10^4$	$n_2^{\sigma(n)} \cdot 10^5$ mol g ⁻¹	Meßreihe
1500	1.5	0.40	7.53	M10
600	2.6	0.70	10.53	M10
600	8.8	2.37	14.47	M10
600	17.0	4.86	16.37	M10
600	31.0	8.48	19.21	M10
600	41.9	11.54	22.07	M10
600	50.7	14.05	24.96	M10
600	59.7	16.65	27.84	M10
600	60.7	16.94	30.83	M10
600	61.5	17.17	33.82	M10
600	62.8	17.55	36.80	M10

1800	0.3	0.08	9.16	M11
1000	9.8	2.65	14.12	M11
600	19.5	5.30	17.03	M11
600	29.4	8.04	19.94	M11
600	37.7	10.36	22.87	M11
600	46.3	12.79	25.79	M11
600	51.7	14.34	28.75	M11
600	53.7	14.91	31.76	M11
600	54.2	15.06	34.79	M11

Fortsetzung Tabelle A4.10:

1800	2.6	0.70	8.40	M12
1000	8.2	2.21	13.02	M12
600	13.4	3.63	15.76	M12
600	19.4	5.27	18.49	M12
600	29.0	7.92	21.17	M12
600	36.0	9.88	23.88	M12
600	42.8	11.80	26.59	M12
600	48.2	13.34	29.32	M12

1200	2.0	0.54	5.88	M13
1200	8.5	2.29	11.71	M13
600	11.0	2.97	14.62	M13
600	17.8	4.83	17.49	M13
600	26.0	7.09	20.33	M13
600	33.3	9.12	23.18	M13
600	41.5	11.43	26.02	M13
600	43.3	11.94	28.94	M13
600	45.2	12.48	31.85	M13
600	45.3	12.51	34.79	M13

1800	2.8	0.75	8.40	M14
1200	14.1	3.82	13.87	M14
1200	27.0	7.37	19.31	M14
1200	41.4	11.04	24.72	M14
600	47.8	13.22	27.43	M14

Tabelle A4.11: Daten zur Berechnung der Adsorptionsisotherme
für das System $C_{10}E_4/H_2O/V3G$

Meßreihe	$\frac{T}{K}$	$\frac{m_s}{g}$	$\frac{V_g}{cm^3}$	$w_2\%$
M15A	292			
M15B	303	3.00284	25.3372	4.22116
M15C	318			

Tabelle A4.12a: Isothermenergebnisse $C_{10}E_4/H_2O/V3G$
 $T = 292 K$

$\frac{V_a}{\mu l}$	$\frac{U}{mV}$	$x_2^1 \cdot 10^6$	$\frac{n_2^{\sigma(n)} \cdot 10^5}{mol\ g^{-1}}$	Meßreihe
1800	1.5	0.40	7.54	M15A
1200	7.2	1.94	12.50	M15A
1200	20.4	5.54	17.37	M15A
800	29.9	8.17	20.60	M15A
600	36.4	9.99	23.02	M15A
600	45.4	12.54	25.41	M15A
600	54.2	15.06	27.80	M15A
600	111.0	32.17	29.51	M15A

Tabelle A4.12b: Isothermenergebnisse $C_{10}E_4/H_2O/V3G$

$T = 303 \text{ K}$

$\frac{V_a}{\mu l}$	$\frac{U}{mV}$	$x_2^1 \cdot 10^4$	$\frac{n_2^{\sigma(n)} \cdot 10^5}{mol \ g^{-1}}$	Meßreihe
1800	2.0	0.54	7.53	M15B
1200	7.1	1.91	12.50	M15B
1200	17.5	4.75	17.40	M15B
800	26.1	7.12	20.68	M15B
600	33.0	9.04	23.15	M15B
600	41.4	11.40	25.59	M15B
600	46.5	12.85	28.08	M15B
600	48.7	13.48	31.43	M15B
600	48.7	13.48	33.93	M15B

Tabelle A4.12c: Isothermenergebnisse $C_{10}E_4/H_2O/V3G$

$T = 318 \text{ K}$

$\frac{V_a}{\mu l}$	$\frac{U}{mV}$	$x_2^1 \cdot 10^4$	$\frac{n_2^{\sigma(n)} \cdot 10^5}{mol \text{ g}^{-1}}$	Meßreihe
1800	2.6	0.70	7.52	M15C
1200	8.8	2.37	12.47	M15C
1200	17.2	4.67	17.37	M15C
800	25.0	6.81	20.67	M15C
600	31.3	8.56	23.16	M15C
600	38.8	10.67	25.63	M15C
600	40.6	11.18	28.20	M15C
600	42.1	11.60	31.64	M15C
600	42.1	11.60	34.23	M15C

Tabelle A4.13: Daten zur Berechnung der Adsorptionsisotherme
für das System $C_8E_4/H_2O/V3G$

Meßreihe	$\frac{T}{K}$	$\frac{m_s}{g}$	$\frac{V_g}{cm^3}$	$w_2\%$
M16A	293			
M16B	303			
M16C	318	2.91602	25.1610	6.30912
M16D	328			

Tabelle A4.14a: Isothermenergebnisse $C_8E_4/H_2O/V3G$

$T = 293 \text{ K}$

$\frac{V_a}{\mu l}$	$\frac{U}{mV}$	$x_2^1 \cdot 10^5$	$\frac{n_2^{\sigma(n)} \cdot 10^5}{mol \text{ g}^{-1}}$	Meßreihe
1200	2.1	0.27	8.34	M16A
1000	20.7	2.68	14.24	M16A
600	46.5	6.13	16.80	M16A
600	77.0	10.23	19.02	M16A
600	106.6	14.18	21.26	M16A
600	140.6	18.80	23.16	M16A
500	186.9	25.77	23.89	M16A

Tabelle A4.14b: Isothermenergebnisse $C_6E_4/H_2O/V3G$

$T = 303 \text{ K}$

$\frac{V_a}{\mu l}$	$\frac{U}{mV}$	$x_2^1 \cdot 10^5$	$\frac{n_2^{\sigma(n)} \cdot 10^5}{mol \text{ g}^{-1}}$	Meßreihe
1200	2.2	0.28	8.33	M16B
1000	18.1	2.33	14.39	M16B
600	39.5	5.18	17.40	M16B
600	64.8	8.59	20.40	M16B
600	90.3	12.01	23.68	M16B
600	123.6	16.47	26.68	M16B
500	172.4	23.44	28.51	M16B

Tabelle A4.14c: Isothermenergebnisse $C_6E_4/H_2O/V3G$

$T = 318 \text{ K}$

$\frac{V_a}{\mu l}$	$\frac{U}{mV}$	$x_2^1 \cdot 10^5$	$\frac{n_2^{\sigma(n)} \cdot 10^5}{mol \text{ g}^{-1}}$	Meßreihe
1200	2.4	0.30	8.32	M16C
1000	16.6	2.14	14.47	M16C
600	34.3	4.49	17.82	M16C
600	55.7	7.37	21.39	M16C
600	77.3	10.27	25.50	M16C
600	105.7	14.06	29.63	M16C
500	146.1	19.57	33.29	M16C

Tabelle A4.14d: Isothermenergebnisse $\text{CaE}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{V3G}$

$T = 328 \text{ K}$

$\frac{V_a}{\mu\text{l}}$	$\frac{U}{\text{mV}}$	$x_2^1 \cdot 10^5$	$\frac{n_2^{\sigma(n)} \cdot 10^5}{\text{mol g}^{-1}}$	Meßreihe
1200	2.6	0.33	8.31	M16D
1000	16.2	2.09	14.49	M16D
600	32.4	4.23	17.95	M16D
600	51.6	6.81	21.79	M16D
600	71.1	9.44	26.29	M16D
600	84.8	11.27	31.75	M16D
500	85.8	11.40	39.27	M16D

Tabelle A5.1: Interpolierte Isothermenpunkte des Systems
CaE₄/H₂O/V3G bei T = 298 K

m_2	Γ_2
mmol kg ⁻¹	μmol m ⁻¹
0.15	1.23
1.39	2.11
3.14	2.52
5.22	2.90
7.26	2.31
9.78	3.67
13.64	3.85

Tabelle A5.2: Adsorptionseenthalpiewerte für das System
CaE₄/H₂O/V3G bei T = 298 K; (Kombination der interpolierten
Isothermenwerte bei 298 K mit den von Strunk /71/ ver-
messenen Austauschenthalpiewerten)

m_2	Γ_2	$\Delta_{1,2}H$
mmol kg ⁻¹	μmol m ⁻¹	kJ mol ⁻¹
0.20	1.31	-46.3
1.14	2.03	-40.1
2.06	2.25	-39.9
2.47	2.35	-37.2
2.53	2.36	-36.4
4.16	2.71	-28.8
6.24	3.11	-22.6
8.34	3.46	-15.6
13.80	3.86	-14.9
22.20	4.00	-14.9

LEBENS LAUF

Beate Pasucha

Persönliche Daten

geboren	12.12.1956
in	Bochum
Eltern	Erich Pasucha, Elisabeth Pasucha, geb. Kolle
Familienstand	ledig

Ausbildungsdaten

Schulausbildung	1963 - 1967	Volksschule in Bochum
	1967 - 1969	Hans-Böckler Realschule in Bochum
	1969 - 1976	Hildegardis-Gymnasium in Bochum
	Juni 1976	Abitur
Studium	WS 1976/77 - SS 1983	Chemiestudium an der Ruhr- Universität Bochum
	Studienabschluß Juni 1983 Diplom	
	Thema der Diplomarbeit: "Aufbau und Erprobung einer Apparatur zur Messung der Adsorption aus verdünnten Lösungen in einer Umlaufapparatur"	
	seit Juli 1983 Doktorarbeit	

Arbeitsverhältnisse

Juni 1982 -	stud. Hilfskraft am Lehrstuhl
Juni 1983	für Physikalische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum
Juni 1983 -	wiss. Hilfskraft am Lehrstuhl
Dezember 1987	für Physikalische Chemie II

Herrn Prof. Dr. G.H. Findenegg danke ich sehr herzlich für die Themenstellung und die hilfreiche Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider danke ich für das Interesse und die Übernahme des Korreferates.

Für die Hilfe bei der Lösung apparativer Probleme danke ich Herrn J. Masuch und den Meistern der Zentralwerkstätten, besonders Herrn D. Sojka und Herrn M. Seth und ihren Mitarbeitern.

Weiterhin danke ich allen Institutsangehörigen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

